

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**“ANÁLISIS DEL EFECTO DEL TIPO DE CARBÓN EN LA MEZCLA
CARBÓN-LIGNINA EN EXPANSORES PARA LA OPTIMIZACIÓN
DE BATERÍAS DE PLOMO-ÁCIDO”**

POR

JESÚS ALEJANDRO CANTÚ RODRÍGUEZ

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA AUTOMOTRIZ**

JULIO, 2017

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

**“ANÁLISIS DEL EFECTO DEL TIPO DE CARBÓN EN LA MEZCLA CARBÓN-
LIGNINA EN EXPANSORES PARA LA OPTIMIZACIÓN DE BATERÍAS DE
PLOMO-ÁCIDO”**

POR

JESÚS ALEJANDRO CANTÚ RODRÍGUEZ

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
AUTOMOTRIZ**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

JULIO, 2017

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis Análisis del efecto del tipo de carbón en la mezcla carbón lignina en expansores para la optimización de baterías de plomo-ácido realizada por el alumno(a) Jesús Alejandro Cantú Rodríguez, con número de matrícula 1443863, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería Automotriz

El Comité de Tesis



Dra. Sugehendy Yaneth Carranza Bernal
Director

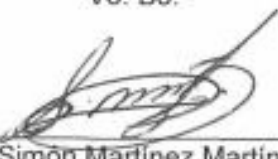


Dra. Flor Esthela Palomar Pérez
Revisor



Dr. Vladimir García Hernández
Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 22 de Mayo de 2017

Dedicatoria

A todas las personas que sido el pilar de mi vida como lo es mi familia y amigos y a todos los seres que siempre han sido mi fuerza y mi motivación.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a papá Jesús, mi mamá Olga, mi tía María y mi hermana Yuliana, por ser el apoyo más grande que se puede tener, por siempre estar conmigo en todo momento sin importar cada obstáculo que se presente y regalándome su cariño y sus ganas de verme salir adelante, cada cosa que me atrevo a hacer es por ustedes y para ustedes.

A mis asesores Dra. Sugeheidy Carranza, Dra. Flor Palomar y Dr. Valdimir García, por tener la confianza en mí y apoyarme en cada paso del proceso de la tesis.

A mis maestros de la maestría que estuvieron en cada clase, Dra. Tania, Dra. Adriana, Dr. Vladimir, Dr. Jacobo, Dr. Luis, M.C. Benito y Dra. Flor.

A mis maestros de la facultad que fueron un gran ejemplo, pero en especial a las dos maestras que me han honrado con su amistad toda mi gratitud M.C. Norma Tiempos y Dra. Susana Carrillo.

El apoyo de los diferentes laboratorios en los que se realizaron las pruebas para la determinación de todos los aspectos necesarios para la realización de esta tesis.

Por último quiero agradecer a esas personas que han llegado a mi vida para quedarse, que me han regalado su amistad sin condiciones y que son muy especiales en mi vida: Susana Montalvo, Milton Pérez, Karla Saldaña, Francisco Celestino, Luisa Flores, Arline Mancilla, Patricia Hernández, Reginaldo Benavides, Azael Candia, Cristina Esmeralda, Rubén García, Fernando Hernández, Alejandra Cruz, Samantha García, Daniela Hernández, Miguel Tijerina y a mis amigos de la maestría: Ana Lorena, Misael, Jorge Aguilar, Erika, Jorge Valencia, Flor, Daniela, Steff, Omar, Cesar, Yussef, Carlos, Eduardo, Francisco, Miguel, Arturo, Cecilio, Juan Carlos y Pablo.

Mil gracias a todos y cada uno de ustedes son lo mejor que me ha pasado en la vida, con ustedes siempre incondicionalmente.

Alejandro

Tabla de contenido

Resumen	9
Capítulo 1	14
Introducción.....	14
1.1 Baterías	14
1.1.1 Baterías secundarias	15
1.1.2 Tipos de baterías secundarias.....	15
1.1.2.1 Batería Ni-Cd	15
1.1.2.2 Batería Níquel-Hierro	17
1.1.2.3 Batería Ni-Zn	18
1.1.2.4 Batería de Ion Litio	20
1.1.2.5 Batería plomo-ácido.....	21
1.2 Ligninas	24
1.2.1 Historia de las ligninas	24
1.2.2 Estructura química	24
1.2.3 Propiedades de las ligninas.....	26
1.2.4 Tipos de ligninas.....	26
1.2.4.1 Lignina tipo lignosulfonato.....	26
1.2.4.2 Lignina tipo kraft	27
1.2.4.3 Lignina tipo soda	27
1.2.5 Procesos para la obtención de ligninas.....	27
1.2.6 Aplicaciones de las ligninas	28
1.3 Alótropos del carbono	28
1.3.1 Grafito	29
1.3.1.1 Propiedades físicas.....	30
1.3.1.2 Propiedades eléctricas	30
1.3.1.3 Propiedades químicas	30
1.3.1.4 Proceso de grafitización	31
1.3.2 Negro de humo	31
1.3.3 Carbón activado	32
1.3.3.1 Procesos de activación del carbón.....	32
1.3.4 Nanotubos de carbono	33

1.3.5	Aplicaciones de los alótopos de carbono	33
1.4	Interacciones electrostáticas	35
1.4.1	Interacciones π -puentes de hidrógeno.....	36
1.4.2	Interacciones π - π	37
1.4.3	Interacciones π -Ar.....	38
1.4.4	Percolación.....	40
1.4.5	Teoría de superficies	41
Capítulo 2	43
Antecedentes	43
2.1	Baterías de plomo-ácido	43
2.2	Utilización de aditivos en la batería	44
2.3	Justificación del proyecto.....	57
2.4	Hipótesis.....	58
2.5	Objetivo general.....	58
2.6	Objetivos específicos.....	58
Capítulo 3	60
Experimentación	60
3.1	Caracterización de carbón	60
3.1.1	Tamaño de partícula	60
3.1.2	Número de yodo	62
3.1.3	Área superficial BET y distribución de poros.....	64
3.1.4	Difracción de rayos X (DRX).....	65
3.1.5	Espectroscopía RAMAN	65
3.2	Caracterización de ligninas	66
3.2.1	Espectroscopía infrarroja (FTIR).....	67
3.2.2	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	68
3.2.3	Recubrimientos por inmersión	68
3.3	Caracterización de la interacción carbón-lignina.....	69
3.3.1	Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS).....	70
3.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	71
3.3.3	Voltametría cíclica.....	73
Capítulo 4	75
Resultados y discusiones	75

4.1 Caracterización del carbón	75
4.1.1 Tamaño de partícula	75
4.1.2 Número de Yodo	77
4.1.3 Área superficial y distribución de poros	78
4.1.4 Difracción de rayos X.....	82
4.1.5 Espectroscopía RAMAN	85
4.2 Caracterización de ligninas	88
4.2.1 Espectroscopía infrarroja	88
4.2.2 Microscopía de Fuerza Atómica.....	89
4.3 Interacción carbón-lignina	95
4.3.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible	95
4.3.2 Microscopía electrónica de barrido	98
4.3.3 Voltametría cíclica.....	104
Capítulo 5.....	109
Conclusiones	109
Referencias.....	112

Resumen

En este trabajo se realizó el estudio del uso de aditivos en una batería de plomo-ácido, en un sistema carbón-lignina, en el cual el carbón era nuestro elemento a analizar, para ello se realizó la caracterización del carbón utilizando técnicas para conocer el tamaño de partícula, área superficial (utilizando número de yodo y BET), distribución de poros, además de técnicas como difracción de rayos X y espectroscopía Raman, para la lignina se utilizó espectroscopía infrarroja y microscopía de fuerza atómica (utilizando un equipo de recubrimiento por inmersión) y para la interacción carbón lignina se utilizó espectroscopía ultravioleta-visible, microscopía electrónica de barrido y voltametría cíclica.

Organización de la tesis: en el capítulo 1 se encuentra una introducción de los temas que se tratan en la tesis como las baterías de plomo-ácido, los tipos de carbón y la lignina, en el capítulo 2 se presentan antecedentes sobre estudios de algunos temas concernientes a esta tesis, en el capítulo 3 se desglosa la metodología que se utilizó para cada prueba, en el capítulo 4 se presentan los resultados y las discusiones, en el capítulo 5 aparecen las conclusiones generales, recomendaciones y trabajo futuro.

Índice de tablas

Tabla 1. Composición de un plato plano de la batería plomo-ácido ^[11]	22
Tabla 2. Alótropos del carbono ^[26]	28
Tabla 3. Propiedades físicas del grafito ^[28]	30
Tabla 4. Aplicaciones del grafito ^[28]	34
Tabla 5. Representación de las estructuras de los dímeros de benceno ^[41]	36
Tabla 6. Peso de las muestras para determinación de número de yodo.	64
Tabla 7. Peso de las muestras para BET.	64
Tabla 8. Parámetros para el proceso de recubrimiento por inmersión.	69
Tabla 9. Preparación de muestras para UV-vis.	70
Tabla 10. Parámetros utilizados en SEM.	71
Tabla 11. Condiciones para la realización de la voltametría cíclica.	74
Tabla 12. Distribución del tamaño de partícula al 10%, 50% y 90%.	77
Tabla 13. Resultados de prueba de número de yodo.....	78
Tabla 14. Resultados de prueba de área superficial BET.....	79
Tabla 15. Resultados de voltametría cíclica.....	106

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de partes de la batería plomo-ácido ^[1]	14
Figura 2. Esquema de partes de la batería níquel-cadmio ^[6]	16
Figura 3. Batería níquel-hierro de Edison ^[4]	18
Figura 4. Batería níquel-zinc ^[3]	19
Figura 5. Batería de litio ^[3]	20
Figura 6. Batería plomo-ácido de Planté ^[2]	21
Figura 7. Alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico, alcohol sinapílico ^[20]	25
Figura 8. Modelo estructural de la lignina de madera aserrada ^[21]	25
Figura 9. Estructura del grafito ^[29]	29
Figura 10. Formación de un enlace π por traslape de dos orbitales p. Las dos regiones del traslape constituyen un enlace π ^[44]	37
Figura 11. Orbitales atómicos 2p en el benceno ^[44]	38
Figura 12. Enlaces π deslocalizados ^[44]	38
Figura 13. Estructura del benceno en resonancia ^[44]	38
Figura 14. Interacciones π - π en dos anillos aromáticos ^[40]	39
Figura 15. Interacción entre 2 sistemas cara a cara ^[46]	39
Figura 16. Percolación del sitio en una red cuadrada, a tres diferentes concentraciones: $p = 0.2$, 0.59 y 0.8 ^[52]	41
Figura 17. Modelo de Stern ^[54]	42
Figura 18. Correlación entre el grupo $-\text{COOH}$ contenido en las ligninas y a) la capacidad C_{20} en porcentaje contra la capacidad nominal C_0 ; y b) la capacidad C_{CCA} después de la auto-descarga de la batería ^[60]	45
Figura 19. Utilización de AFM para la obtención de imágenes de la superficie de los electrodos antes/después de la oxidación potenciostática. A) Imagen antes de la oxidación con lignina; b) Imagen después de la oxidación con lignina; c) Imagen antes de la oxidación sin lignina; d) Imagen después de la oxidación sin lignina ^[61]	45
Figura 20. Cambios de capacidad en el ciclo de las baterías a diferentes temperaturas ^[62]	46
Figura 21. Ciclo de vida determinado por el voltaje contra el contenido del grupo fenólico-OH en la lignina ^[63]	47
Figura 22. Relación entre la cantidad de sulfato de bario y del diámetro de las partículas de sulfato de plomo después del proceso ^[14]	47
Figura 23. Comparación entre el ciclo de vida de una nueva lignina sintética y una lignina natural ^[14]	48
Figura 24. Voltaograma de Pb y (Pb + BaSO_4) ^[64]	48
Figura 25. Representación esquemática para las características de adsorción de lignosulfonatos de sodio en soluciones libres de sal y con sal ^[65]	49
Figura 26. SEM del electrodo negativo después del ciclo de carga/descarga en H_2SO_4 . A) Sin aditivos b) y c) En presencia de dos surfactantes de fosfonato diferentes ^[67]	50
Figura 27. Rendimiento eléctrico HRD = high rate discharge, CA = charge acceptance) de la batería con diferentes grados de carbón en el electrodo negativo (AC-carbón activado, BP-perlas negras y CB-negro de humo) ^[68]	50

Figura 28. Efecto de la relación entre la masa activa negativa y positiva y la temperatura sobre el ciclo de vida útil ^[69]	51
Figura 29. Representación del efecto del carbón para hacer recargable al electrodo negativo ^[69]	51
Figura 30. Microscopías del electrodo negativo sin aditivos (izquierda) y con grafito (derecha) ^[70]	52
Figura 31. Curvas de volt-ampere para carbón, Pb y (Pb + carbón) obtenidas por voltametría cíclica ^[71]	53
Figura 32. Dependencia del ciclo de vida del electrodo negativo con la concentración de grafito ^[72]	53
Figura 33. Imágenes en SEM de los electrodos que se sometieron a ciclos hasta que fallaron. A) Electrodo negativo con CNT (nanotubos de carbono), B) electrodo negativo sin CNT, C) electrodo positivo con CNT y D) electrodo positivo sin CNT ^[74]	54
Figura 34. Ilustración esquemática de la estrategia de combinación entre azufre y carbono funcional basado en grafeno. A) Introducción de polímero a partículas de azufre; B) inmovilización de azufre sobre grafeno N-dopado y C) partículas de azufre ancladas directamente sobre grafeno ^[75]	55
Figura 35. Curvas de voltametría cíclica de 10 mg de polvos de tres negros de humo con áreas superficiales diferentes usando electrodo de plomo ^[76]	56
Figura 36. Montaje del electrodo en el estudio de Jaiswal ^[76]	56
Figura 37. Curvas de polarización de evolución de hidrógeno en electrodos negativos conteniendo A) 0.2% de negro de humo y B) 0.5% de carbón activado ^[77]	57
Figura 38. Equipo Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950.....	61
Figura 39. Condiciones para el proceso de dispersión.....	61
Figura 40. Relación entre el número de yodo y el área superficial ^[81]	62
Figura 41. Técnicas de muestreo en Raman ^[85]	66
Figura 42. Spectrum 100 FT-IR Spectrometer de la marca Perkin Elmer.....	67
Figura 43. Equipo para proceso de recubrimiento por inmersión.....	69
Figura 44. Adaptación del microscopio electrónico de barrido ^[91]	72
Figura 45. Microscopio electrónico de barrido NOVA NANOSEM 200.....	72
Figura 46. Voltametría cíclica ^[66]	73
Figura 47. Distribución de tamaño de partícula del negro de humo.....	75
Figura 48. Distribución de tamaño de partícula del carbón activado.....	76
Figura 49. Distribución de tamaño de partícula del grafito.....	76
Figura 50. Correlación entre Área superficial BET y Número de yodo.....	80
Figura 51. Radio de poro vs volumen de poro en negro de humo.....	80
Figura 52. Radio de poro vs volumen de poro en carbón activado.....	81
Figura 53. Radio de poro vs volumen de poro en grafito.....	81
Figura 54. Difracción de rayos X en negro de humo.....	82
Figura 55. Difracción de rayos X en carbón activado.....	83
Figura 56. Difracción de rayos X en grafito.....	83
Figura 57. Difracción de rayos X comparación.....	84
Figura 58. Espectro Raman comparación.....	85
Figura 59. Relación entre el área superficial BET y la intensidad del pico G de Raman.....	86
Figura 60. Correlación Raman y Difracción de Rayos X.....	87

Figura 61. Espectro infrarrojo de lignina alcalina.....	88
Figura 62. Espectro infrarrojo de lignosulfonato.	89
Figura 63. Primera capa de lignina al 1% en portaobjetos de vidrio.	90
Figura 64. Superficie con una capa de lignina al 1%.....	91
Figura 65. Superficie con una capa de lignina al 2.5%.....	91
Figura 66. Superficie con siete capas de lignina al 1%.....	92
Figura 67. Superficie con siete capas de lignina al 2.5%.....	92
Figura 68. Superficie con una capa de lignina al 1% (3D).	93
Figura 69. Superficie con una capa de lignina al 2.5% (3D).	93
Figura 70. Superficie con siete capas de lignina al 1% (3D).	94
Figura 71. Superficie con siete capas de lignina al 2.5% (3D).	94
Figura 72. Espectro UV-Vis de negro de humo con lignina alcalina.....	95
Figura 73. Espectro UV-Vis de negro de humo con lignosulfonato.....	96
Figura 74. Espectro UV-Vis de carbón activado con lignina alcalina.	97
Figura 75. Espectro UV-Vis de carbón activado con lignosulfonato.....	97
Figura 76. Espectro UV-Vis de carbón activado con las 2 ligninas.....	98
Figura 77. SEM a 20000x de lignina alcalina y negro de humo.	99
Figura 78. SEM a 20000x de lignina alcalina y carbón activado.....	99
Figura 79. SEM a 20000x de lignina alcalina y grafito.	100
Figura 80. SEM a 80000x de lignina alcalina y negro de humo.	101
Figura 81. SEM a 80000x de lignina alcalina y carbón activado.....	101
Figura 82. SEM a 80000x de lignina alcalina y grafito.	102
Figura 83. SEM a 20000x de lignosulfonato y negro de humo.	103
Figura 84. SEM a 20000x de lignosulfonato y carbón activado.	103
Figura 85. SEM a 20000x de lignosulfonato y grafito.....	104
Figura 86. Pico anódico del plomo con lignina alcalina mezclada con los 3 tipos de carbón, (LA = lignina alcalina, CA = carbón activado, NH = negro de humo, G = grafito).....	104
Figura 87. Pico anódico del plomo con lignosulfonato mezclado con los 3 tipos de carbón (LS = lignosulfonato, CA = carbón activado, NH = negro de humo, G = grafito).	105
Figura 88. Voltametría cíclica de plomo puro.	106
Figura 89. Voltametría cíclica de lignina alcalina y las mezclas con carbón (LA = lignina alcalina, CA = carbón activado, NH = negro de humo, G = grafito).	107
Figura 90. Voltametría cíclica del lignosulfonato y las mezclas con carbón (LS = lignosulfonato, CA = carbón activado, NH = negro de humo, G = grafito).	107

Capítulo 1

Introducción

1.1 Baterías

Un acumulador eléctrico es un dispositivo electroquímico que permite almacenar energía química mediante el proceso de carga, y se libera en forma de energía eléctrica, durante el proceso de descarga, a través de reacciones químicas reversibles cuando se conecta a un circuito de consumo externo. Todas las baterías tienen una construcción similar y están formadas por un número de celdas compuestas de electrodos positivos y negativos, separadores y de electrolito ^[1]. El acumulador más utilizado en la actualidad es la batería plomo-ácido (figura 1), debido a que tiene un menor costo ^[2].

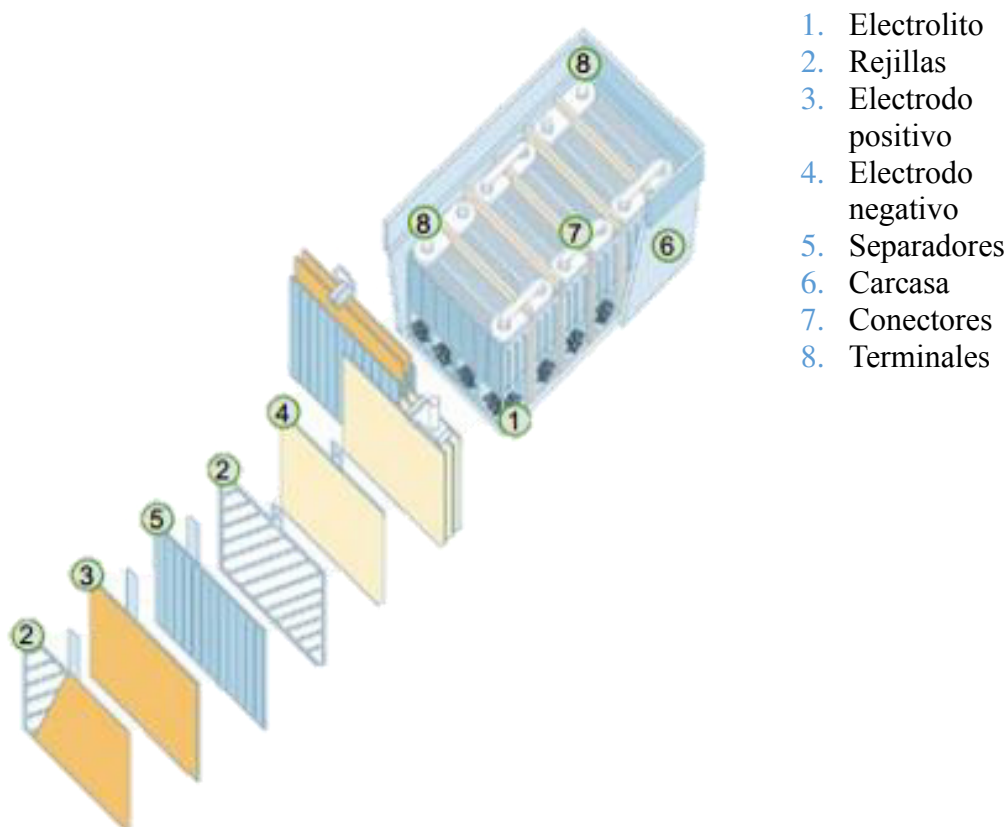


Figura 1. Esquema de partes de la batería plomo-ácido ^[1].

1.1.1 Baterías secundarias

Una batería secundaria o acumulador se diferencia de las baterías primarias en que tienen reacciones reversibles, lo que significa que se pueden regenerar. En una primaria los materiales deteriorados deben de reemplazarse por otros nuevos, mientras que en los acumuladores, los materiales se pueden regenerar enviando una corriente a través de la batería, pero en sentido contrario, para revertir la reacción electroquímica ^[3, 4].

Las aplicaciones de las baterías secundarias como un dispositivo de almacenamiento de carga y se pueden utilizar en sistemas de automoción y aeronaves, como fuentes de energía de emergencia sin fallos y de reserva, en vehículos eléctricos híbridos y los sistemas de almacenamiento de energía estacionaria. Además pueden sustituir a una batería primaria, pero con la posibilidad de recargar, de tal manera que puede usarse en herramientas eléctricas, electrónica de consumo portátil, entre otras ^[3].

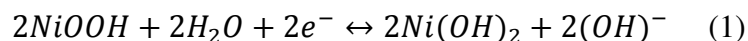
1.1.2 Tipos de baterías secundarias

1.1.2.1 Batería Ni-Cd

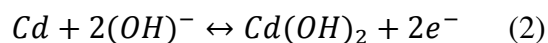
Se han fabricado otro tipo de baterías para diversas aplicaciones como la batería Ni-Cd-placa de bolsillo en 1909 y se utilizó principalmente para aplicaciones industriales pesadas, más tarde la batería Ni-Cd sellada que tuvo como uso generalizado en aplicaciones portátiles, aunque han sido dominadas inicialmente por la compuesta por Níquel-Hidruro metálico y recientemente por las baterías de iones de litio, debido a que proporcionan densidad de energía y mayor energía específica ^[3].

Las reacciones químicas para las baterías níquel-cadmio se pueden representar por las siguientes ecuaciones ^[5]:

En el electrodo positivo:



En el electrodo negativo:



Reacción total en la celda:

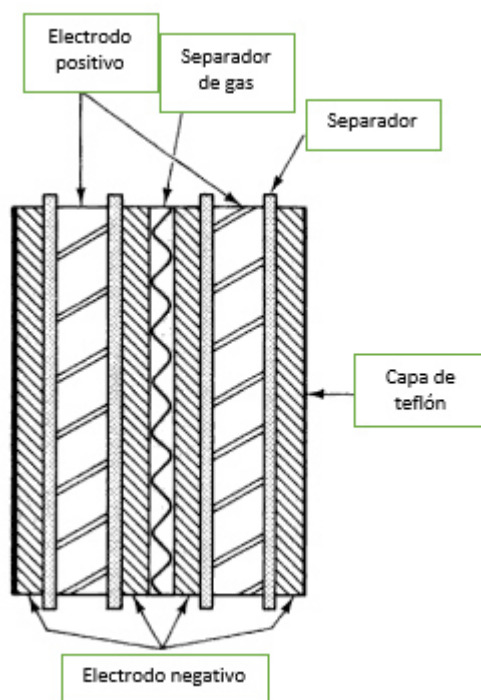
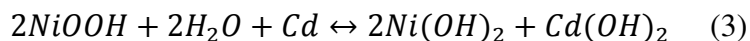


Figura 2. Esquema de partes de la batería níquel-cadmio ^[6].

Hay dos tipos básicos de celdas: ventiladas y recombinantes. Las celdas ventiladas tienen un electrolito inundado y los gases de hidrógeno y oxígeno generados durante la carga se ventilan desde el recipiente de la pila, mientras que las recombinantes tienen un electrolito subalimentado y el oxígeno generado desde el electrodo positivo durante la carga difunde hacia el electrodo negativo en el que se recombina para formar hidróxido de cadmio ^[6].

Las celdas por lo general son construidas alternando placas positivas y negativas con separadores intercalados entre ellas, como electrolito se utiliza el hidróxido de potasio (KOH) de una concentración de aproximadamente 31% en peso. La placa positiva se

impregna con hidróxido de níquel y la placa negativa se impregna con hidróxido de cadmio. La estructura de la placa más común se hace con polvo de níquel sinterizado sobre un sustrato de papel de níquel perforado ^[6].

Los recipientes de las celdas por lo general están hechos de nylon, poliamida o de acero, además existe una gran diferencia entre los dos tipos de celdas, las ventiladas utilizan como separador una capa de barrera de gas para evitar que los gases se difundan entre las placas adyacentes, mientras que en las celdas recombinantes (selladas) el separador es un sistema poroso que permite la difusión del gas entre las placas ^[6].

Este tipo de baterías por lo general tiene entre 19 o 20 celdas, dependiendo del uso que se le pretenda dar ^[6].

Por lo general este tipo de baterías operan en el intervalo de temperatura de los 25°C, debido que a temperaturas menores su desempeño decae, mientras que a temperaturas elevadas su ciclo de vida es recortado ^[6].

1.1.2.2 Batería Níquel-Hierro

La batería alcalina Níquel-Hierro (figura 4) fue introducida por Edison en 1908 con fuente de energía para automóviles eléctricos, esta batería tiene ventajas tales como la durabilidad y larga vida, pero también presenta desventajas como lo son: un alto costo, sus requisitos de mantenimiento y la energía específica más baja ^[3].

Los materiales activos son llenados en placas de níquel en tubos de acero perforados o bolsas, los tubos se fijan en las placas de las dimensiones deseadas y se montan en las celdas intercalando entre las placas negativas y positivas. Las celdas pueden ser ensambladas en cajas de nylon moldeado o montado en las trampas de madera. Las cajas de acero pueden estar recubiertas de plástico o goma para el aislamiento. El proceso de fabricación se ha mantenido relativamente sin cambios durante más de 50 años ^[3].

El material activo del electrodo negativo es Fe_3O_4 y Fe y se agregan pequeñas cantidades de aditivos, como azufre, FeS y HgO, lo cual ayuda a aumentar la vida de la batería, debido a que reducen la evolución del gas y mejora la conductividad ^[3].

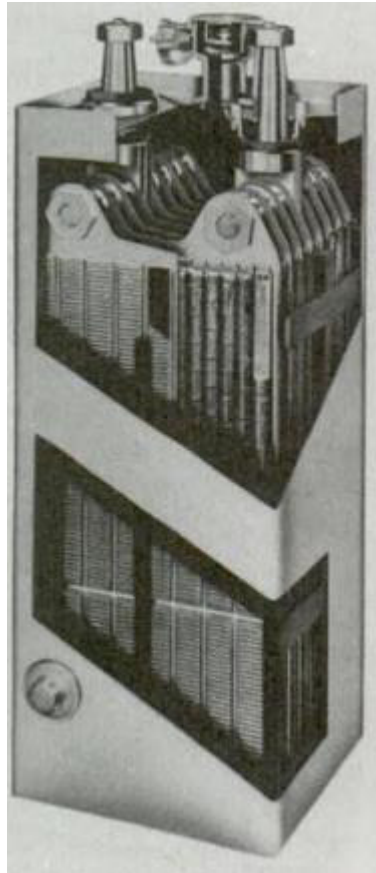


Figura 3. Batería níquel-hierro de Edison ^[4].

Para el electrodo positivo el material activo consiste en hidróxido de níquel alternado en capas con hojuelas de níquel ^[3].

El electrolito es una solución de hidróxido de potasio de 25 al 30% con 50 g/L de hidróxido de litio, el añadir litio se hace debido a que mejora la capacidad de la celda, además de facilitar la cinética de los electrodos de níquel ^[3].

1.1.2.3 Batería Ni-Zn

Esta batería tiene dos electrodos uno de níquel y otro de zinc, siendo el óxido de níquel el material activo del electrodo negativo, mientras que en el electrodo positivo es óxido de zinc el material activo ^[3].

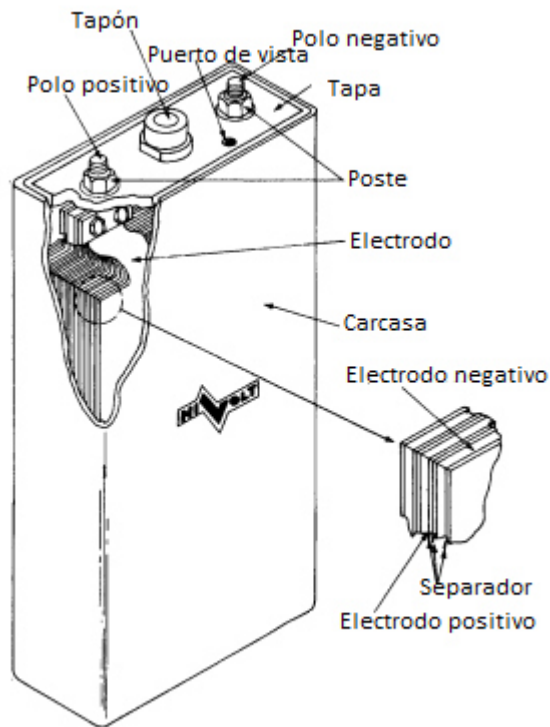
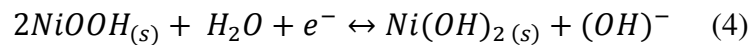


Figura 4. Batería níquel-zinc ^[3].

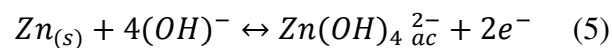
El electrolito utilizado tradicionalmente es hidróxido de potasio acuoso a una concentración del 31 a 35%, además se añade hidróxido de litio al 1%. Recientemente se ha cambiado la formulación del electrolito a una concentración de hidróxido de potasio en un intervalo de 20 a 25%, debido a que esto puede incrementar el ciclo de vida de la batería ^[3].

Las reacciones son las siguientes ^[7]:

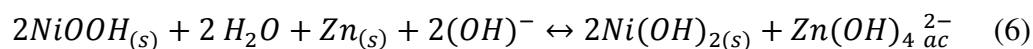
En el electrodo positivo



En el electrodo negativo



Reacción global:



Las ventajas de este tipo de baterías son: se pueden recargar fácilmente, buena energía específica, buen ciclo de vida y un bajo impacto ambiental, pero también se puede decir que tiene sus desventajas como lo son: menor densidad de energía y un mayor costo que las baterías plomo ácido ^[3].

1.1.2.4 Batería de Ion Litio

Fueron producidas por primera vez por Sony en el año 1991 y sustituyeron a muchas baterías, debido a que tienen muchas aplicaciones y una gran densidad de energía, además de contar con una baja velocidad de autodescarga y un excelente ciclo de vida ^[8].

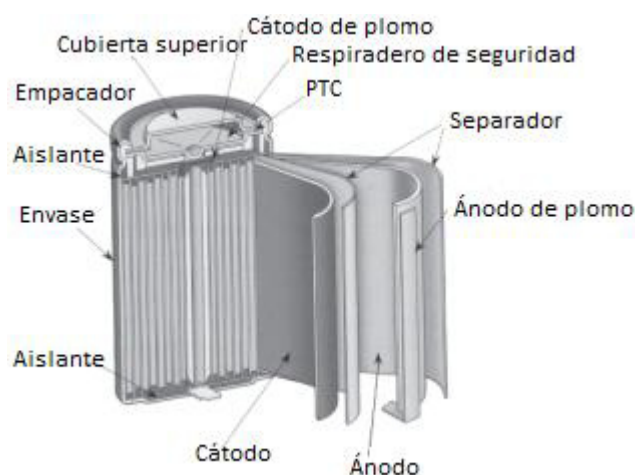


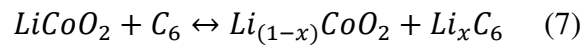
Figura 5. Batería de litio ^[3].

Las baterías de ion-litio son de las fuentes de almacenamiento de energía química más prometedoras para los vehículos eléctricos y el almacenamiento de energía a gran escala. En el material activo de los este tipo de batería se utiliza el grafito por su bajo costo, pero también podrían utilizarse otros materiales que tienen alta densidad de energía

o capacidad de potencia, como los nanotubos de carbono, el grafeno y las nanofibras de carbono ^[9].

Los materiales tradicionales presentes en el cátodo son el LiMn_2O_4 y el LiCoO_2 , mientras que el material anódico es carbón, además no utiliza electrolitos acuosos, debido a su alto potencial, pero utiliza carbonato de propileno y carbonato de etileno asociados a sales inorgánicas de litio como LiPF_6 o LiClO_4 son usados como electrolitos ^[8,10].

El proceso de carga y descarga de baterías que utilizan LiCoO_2 como cátodo se pueden representar con la siguiente ecuación ^[8]:



1.1.2.5 Batería plomo-ácido

Las baterías secundarias (recargables) tienen más de 100 años de existencia, la batería plomo ácido fue desarrollada en 1859 (figura 6) por el científico francés Raymund Gaston Planté y presentada a la Academia de Ciencias al año siguiente ^[2].

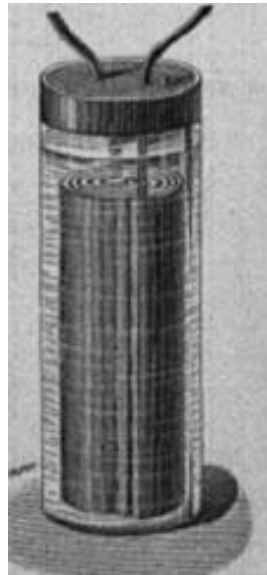


Figura 6. Batería plomo-ácido de Planté ^[2].

La batería plomo-ácido se usa desde hace más de un siglo y su producción y uso continúan creciendo debido a las nuevas aplicaciones de energía: almacenamiento, energía de emergencia y en vehículos eléctricos e híbridos y debido al aumento del número de vehículos para los que proporciona la energía necesaria para el arranque del motor, iluminación del vehículo, entre otras funciones ^[3].

Además de tener grandes ventajas como lo son: el menor costo de las baterías secundarias, está disponible en grandes cantidades y una gran variedad de tamaños y diseños, se pueden utilizar tanto en temperaturas altas y bajas ya que la reacción no se ve limitada por la temperatura, una eficiencia eléctrica de aproximadamente 70% y que los componentes de las celdas son fáciles de reciclar ^[3].

Aunque también presenta algunas desventajas como lo son: un ciclo de vida relativamente corto, la densidad de energía es limitada y se tiene dificultad para fabricarse en tamaños muy pequeños ^[3].

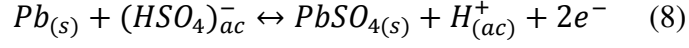
La batería tiene variantes en los materiales o en el diseño, pero en todos los casos contienen dióxido de plomo (PbO_2), el cual es el material activo del electrodo positivo, Plomo esponjoso (Pb), que es el material activo del electrodo negativo, además de ácido sulfúrico (H_2SO_4), que se utiliza como electrolito, también contiene separadores que son de un material poroso aislante y el contenedor hecho generalmente de polipropileno ^[11].

Tabla 1. Composición de un plato plano de la batería plomo-ácido ^[11].

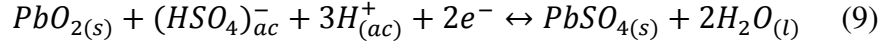
Componente	% peso aproximado
Colectores de corriente y la parte superior de plomo	30
Material activo del electrodo positivo (PbO_2)	20
Material activo del electrodo negativo (Plomo esponjoso)	20
Electrolito (H_2SO_4)	20
Carcasa y separadores	10

Las baterías plomo-ácido están basadas en las siguientes reacciones químicas ^[12]:

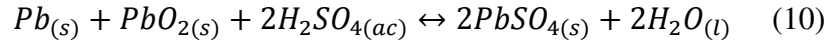
En el electrodo negativo, el plomo sólido en contacto con el ácido sulfúrico utilizado como electrolito produce sulfato de plomo (II) y libera hidrógenos y electrones.



Mientras que en el electrodo positivo, el óxido de plomo reacciona con el ácido sulfúrico y con los iones hidrógeno para formar sulfato de plomo (II) y agua.



Además la reacción general es la siguiente:



El gran problema que se presenta en un acumulador es la continua formación de sulfato de plomo en el material activo del electrodo negativo, además de su recristalización progresiva y sulfatación irreversible en esta placa ^[13].

Las baterías plomo-ácido se emplean en una gran variedad de fines, por ejemplo en los vehículos con motor de combustión interna, debido a que proporciona un pulso rápido de alta corriente para el arranque y uno inferior para otros fines, también existen baterías usadas como respaldo en las telecomunicaciones y en otros sistemas de alimentación ininterrumpida ^[11].

En las baterías plomo-ácido se han utilizado algunos aditivos en el electrodo negativo, como la lignina que es importante para controlar el tamaño de los sulfatos de plomo, con lo cual se mejora el ciclo de vida de la batería, como lo indica (Sawai et. Al) en su estudio con la adición de sulfato de bario ^[14].

Además en las baterías plomo ácido también se utilizan como un expansor junto con el negro de humo y sulfato de bario, lo cual es de gran ayuda para sustituir una placa de plomo, por una placa de plomo esponjoso, lo cual incrementa el área superficial de la placa y por consiguiente la reacción se puede llevar a cabo con mayor facilidad.

El negro de humo también se ha estudiado para la extensión del ciclo de vida de las baterías plomo-ácido ^[15].

1.2 Ligninas

La lignina es uno de biopolímeros terrestres más abundantes y uno de los mayores componentes en maderas duras y suaves ^[16].

Se considera que tiene una estructura de red amorfa, altamente ramificada de una macromolécula aromática con conectividad compleja. Sus propiedades físicas y químicas son determinadas por la especie de madera originales y el proceso mediante el cual fue obtenida dicha lignina.

Químicamente, la lignina nativa se compone de una estructura carbono - oxígeno que se extiende a una variedad de grupos funcionales, como lo son, metoxilo, fenólico, alifático, carbonilo, y restos carboxilo ^[17].

1.2.1 Historia de las ligninas

De 1838 a 1874 se estableció la existencia de las ligninas, fue alrededor de los años treinta con el primer proceso industrial de química de madera con lignina disuelta, además de estudios que dieron indicios de su naturaleza aromática ^[18].

En 1866 se tiene el primer proceso exitoso de la producción química de fibras celulósicas para madera que fue patentado en Estados Unidos por Tilghman, en este proceso utilizan una solución caliente de ácido sulfuroso usada para disolver lignina ^[18].

Desde ese momento de iniciaron diferentes estudios sobre la naturaleza de la lignina, su estructura, sus propiedades, tipos de ligninas, procesos de obtención, así como sus aplicaciones a nivel industrial.

1.2.2 Estructura química

La lignina es un polímero complejo, compuesto principalmente por tres principales monómeros como son: alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico, alcohol sinapílico. Las

ligninas pueden ser divididas en tres tipos, dependiendo del monómero del que fue polimerizada: lignina sinapfílica, lignina guaiacífica y lignina hidroxifenólica, aunque las ligninas también pueden tener una combinación de dos o más tipos de monómeros ^[19].

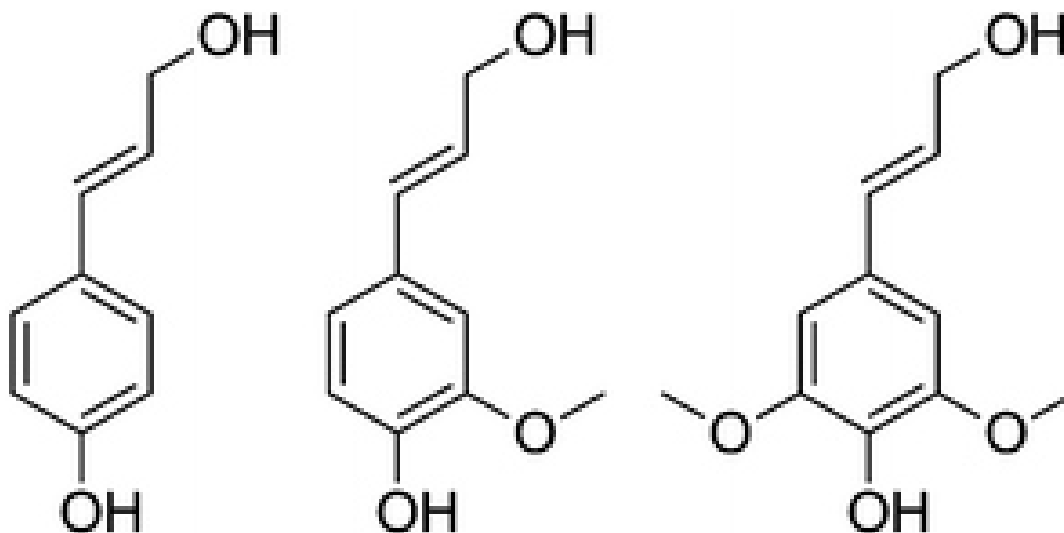


Figura 7. Alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico, alcohol sinapílico ^[20].

La estructura completa se puede ver de la siguiente manera:

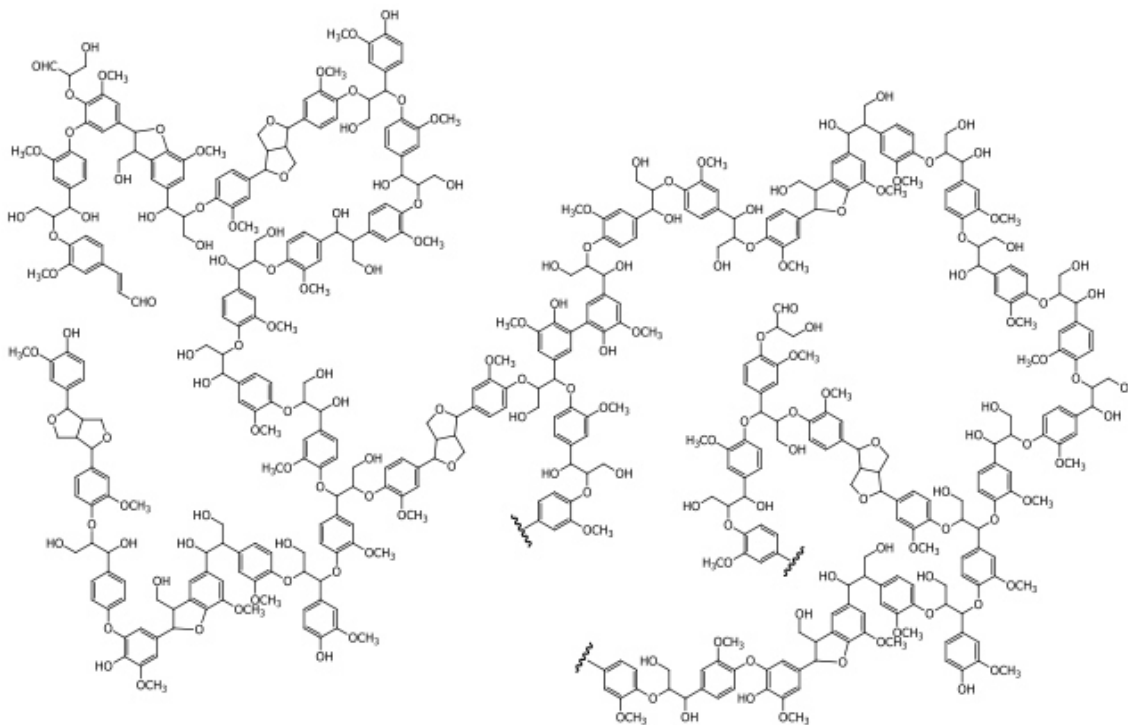


Figura 8. Modelo estructural de la lignina de madera aserrada ^[21].

No es posible tener una estructura definida para la lignina, debido a que depende de su origen y método de extracción ^[21].

1.2.3 Propiedades de las ligninas

La lignina es un polímero amorfo y que tienen un comportamiento como un material termoplástico, es soluble en agua, dependiendo del tipo de lignina se tienen diversas características, como lo es la insolubilidad en ácido, el contenido de azufre que puede variar del 1.5 a 3.0 % (para lignina tipo Kraft), dependiendo de la lignina que se trata, los pesos moleculares varían para tipo Kraft 2,500 y 39,000 uma, los tipo soda 6,900 y 8,500 uma y los lignosulfonatos varían entre 1,000 a 150,000 uma. En lo que se respecta a la temperatura de transición vítrea los lignosulfonatos no presentan, mientras que las ligninas de tipo Kraft la presentan a los 140 °C y las ligninas tipo soda su temperatura de transición vítrea se presenta en un intervalo de 158-185 °C ^[21, 22].

1.2.4 Tipos de ligninas

Existe una gran cantidad de tipos de ligninas, debido a que de cada árbol se puede obtener una lignina diferente, además también depende del proceso al que fue sometido para la obtención de este producto.

1.2.4.1 Lignina tipo lignosulfonato

Este tipo de lignina es producida por el proceso de fabricación de pasta de celulosa, utilizando bisulfito de calcio para la fabricación de la pasta. La falta de equipo adecuado para la recuperación de este producto químico trajo consigo la utilización de este licor para la producción de lignosulfonatos de sodio, el intervalo de peso molecular para este tipo de ligninas es muy amplio ya que puede ir de 1,000 a 150,000 uma ^[21].

1.2.4.2 Lignina tipo kraft

Esta lignina se obtiene del proceso de fabricación de pulpa de celulosa tipo Kraft, el cual consiste en someter la materia prima a una digestión con una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio a 170 °C, en este proceso la lignina puede ser separada del licor mediante un proceso de acidificación, debido a que la lignina tiene menor solubilidad con el descenso del pH ^[21].

1.2.4.3 Lignina tipo soda

Son ligninas obtenidas de fibras no madereras como lo son: paja o caña de azúcar. El tipo de recuperación para este tipo de lignina se basa en la precipitación con ácido. Este tipo de ligninas son de bajo peso molecular e insolubles en agua ^[21].

1.2.5 Procesos para la obtención de ligninas

Hoy en día existen principales formas de extraer la lignina del licor negro, las cuales son: ultrafiltración y la precipitación ácida en un subsistema de evaporación ^[23].

Estas dos técnicas son de gran ayuda para separar la lignina del licor, ya que la ultrafiltración es hacer pasar el licor por una membrana y ahí se deposita la lignina, mientras que aprovechando que la lignina es insoluble a pH bajo, se utilizan ácido para hacer precipitar a las ligninas ^[24].

Las ligninas tipo kraft son disueltas en este proceso mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. A diferencia del proceso tipo kraft, el tipo soda tiene medio libre de sulfuro. En cambio el proceso para lignosulfonatos que utiliza bisulfito de calcio, para deslignificar la madera se utilizan los iones HSO_3^- y SO_3^{2-} ^[24].

1.2.6 Aplicaciones de las ligninas

Los lignosulfonatos se utilizan en muchas industrias como lo son la industria petrolera, que lo utiliza como aditivo en la perforación de pozos de petróleo, la industria cementera los utiliza como aditivos para el concreto, otras industrias los utilizan como dispersantes de colorantes, químicos agrícolas, alimentación de animales y como aglutinantes industriales ^[25].

Las ligninas tipo soda pueden tener aplicaciones tales como la producción de resinas fenólicas, nutrición animal y como dispersantes ^[24].

Por su parte las ligninas tipo Kraft tienen muchas aplicaciones, entre las que se encuentran: portadores de fertilizantes y pesticidas, fibras de carbón, para mezclar con polímeros termoplásticos, aglutinantes, resinas y carbón activado, entre otras nuevas aplicaciones ^[24].

1.3 Alótropos del carbono

El carbono tiene varias formas alotrópicas, que significa la existencia en estado sólido de dos o más formas estructurales moleculares o cristalinas de un elemento. Dependiendo de su estructura se tienen los siguientes alótropos (Tabla 2) ^[26]:

Tabla 2. Alótropos del carbono ^[26].

Dimensión	Alótropo
Tridimensional	Grafito
	Diamante
Bidimensional	Grafeno
Monodimensional	Nanotubos
Cero dimensional	Fullerenos

1.3.1 Grafito

El grafito es una forma alotrópica del carbono y consiste en láminas de átomos de carbono (grafenos) que forman un sistema de anillos condensado plano, su estereoquímica es trigonal plana y tiene una hibridación sp^2 como se puede observar en la figura 9 [27].

El apilamiento de los planos se puede producir de dos diferentes formas (hexagonal y romboédrica), donde la más común es la hexagonal (alfa) del orden –ABABAB-. Entre sus características se encuentran que el cristal es de color negro y termodinámicamente es estable, por su parte los romboédricos presentan un orden –ABCABCABC-, son termodinámicamente inestables y pueden ser transformados a la forma hexagonal mediante un tratamiento térmico a 1300 °C [28].

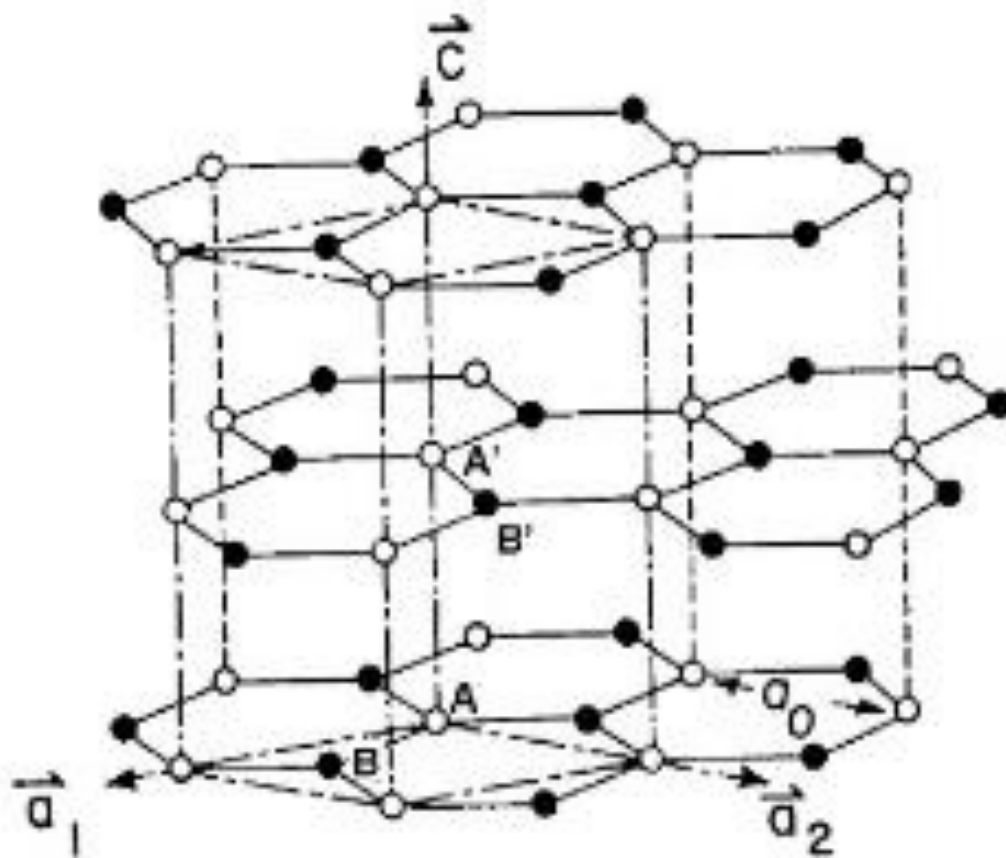


Figura 9. Estructura del grafito [29].

1.3.1.1 Propiedades físicas

Las propiedades físicas del grafito pueden ser resumidas por la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades físicas del grafito ^[28].

Propiedad	Característica/Valor
Forma cristalina	hexagonal
Color	Negro
Parámetros de red	$a_0 = 0.246 \text{ nm}$; $c_0 = 0.671 \text{ nm}$
Densidad a 300 K, 1 atm.	2.26 g/cm^3
Volumen atómico	$5.315 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Punto de sublimación a 1 atm (estimado)	4000 K
Punto triple (estimado)	4200 K
Punto de ebullición (estimado)	4560 K
Calor de fusión	46.84 kJ/mol
Calor de vaporización de gas monoatómico (estimado)	716.9 kJ/mol
Electronegatividad de Pauling	2.5

1.3.1.2 Propiedades eléctricas

En términos eléctricos el grafito se puede considerar como un semi-metal, debido a que es conductor en el plano basal y un aislante normal al plano basal. La resistividad eléctrica del grafito paralelo al plano basal (dirección ab) es baja, por lo tanto es buen conductor de electricidad. En la dirección c el espaciamiento entre planos es grande y por ello no se pueden desplazar de un plano a otro ^[28].

1.3.1.3 Propiedades químicas

El grafito puro es uno de los materiales químicamente más inertes, son resistente a la mayoría de los ácidos, alcalinos, y gases corrosivos, pero si se llega a tener impurezas, esto provoca que la reactividad del grafito aumente ^[28].

1.3.1.4 Proceso de grafitización

Es proceso se puede definir como la transformación de un material turboestático de modo aproximadamente paralelo entre sí (pregrafítico) a un material grafitico, dicho proceso ocurre durante un tratamiento térmico con temperaturas que exceden los 2500 °C, con ello se producen cambios estructurales, pero los principales cambios son el incremento en las conductividades eléctricas y térmicas y decrece la dureza del material, con lo que ese puede maquinarse de una forma más fácil y así poder obtener el producto final. La grafitización se puede realizar de diversos hidrocarburos, como lo son aromáticos, alifáticos y también de algunos polímeros ^[28].

1.3.2 Negro de humo

Este material es carbón elemental en forma de partículas muy finas, posee una estructura molecular amorfa y es producido por procesos de combustión incompleta de hidrocarburos, como lo son el petróleo, alquitrán de carbón, entre otros ^[30].

Por lo regular el negro de humo es obtenido de desperdicio de refinerías de aceite, y usualmente contiene altas concentraciones de metales pesados como los son el níquel y el vanadio ^[31].

Se tienen muchos tipos de negro de humo, los cuales la mayoría se producen a partir de la pirolisis de hidrocarburos, por lo tanto los diversos tipos de negro de humo tienen diferentes propiedades, tanto físicas como químicas ^[32].

El negro de humo típicamente está compuesto por un 90-99 de carbono elemental y tiene presentes en menores cantidades oxígeno e hidrógeno, y otros constituyentes ^[33].

Debido a que las propiedades de este material pueden variar, dependiendo de la materia prima del proceso, para la obtención de las propiedades importantes como lo son: tamaño de partícula, porosidad y área superficial, entre otras, se utilizan diferentes técnicas de caracterización.

1.3.3 Carbón activado

Los carbones activados son materiales de carbón poroso y tienen una forma microcristalina no gráfica. Puede ser empleado en la adsorción de partículas, debido a que es muy versátil, eficiente y tienen costos de operación muy bajos, además de ser obtenido a partir de residuos industriales ^[34].

Por tener área superficial elevada y poca especificidad de adsorción, son utilizados como los adsorbentes universales ^[35].

El carbón activado puede ser obtenido a partir de una gran cantidad de materias primas ricas en carbono, tanto de origen vegetal o mineral, como lo son la madera, semillas de frutos, carbón mineral, residuos de petróleo, coque, brea, entre otros ^[35].

Los carbones activados pueden ser preparados por métodos de activación física y activación química, el horno tubular es la forma de preparar los carbones activados más común, tanto para la activación física y química, también existen otros métodos de activación, entre los que se encuentra la irradiación de microondas, el cual tiene una gran ventaja, como lo es una activación más rápida para llegar más rápido a la temperatura necesaria ^[36].

1.3.3.1 Procesos de activación del carbón

Para producir carbón activado es necesario realizar pretratamientos, como lo son: la molienda de la materia prima, un tamizado, una oxidación, extracción para formar pellets y secado. Posteriormente se lleva a cabo el carbonizado y una gasificación parcial del carbonizado ^[37].

La activación física puede llevarse a cabo en una o dos etapas de calentamiento, en donde la carbonización sirve para eliminar algunos elementos como los son el oxígeno e hidrógeno, lo cual se realiza para generar la estructura porosa y para la etapa de gasificación se utiliza una atmósfera oxidante en otro reactor, con lo cual se puede retirar

productos volátiles y con ello aumentar el volumen de poros. Por lo general la temperatura de activación está en un intervalo de 800-1000 °C ^[37].

Para la activación química, los procesos de carbonización y activación del carbón son realizados en un horno, en el cual se impregna la materia prima con diversos compuestos químicos como lo son: ácido fosfórico (H_3PO_4), cloruro de zinc (ZnCl_2), carbonato de potasio (K_2CO_3), hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH), después de ser impregnada la materia prima se somete a la carbonización en una atmósfera inerte de nitrógeno o helio, con lo que se evita la formación de alquitranes ^[38].

1.3.4 Nanotubos de carbono

Existen varios tipos de nanotubos de carbono, como lo son los de pared simple, los cuales están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, su estructura sería la misma de una lámina de grafito, pero enrollada, también existen los nanotubos de carbono de pared múltiple, que tienen una estructura similar a los de pared simple, pero están en una disposición concéntrica con distintos diámetros ^[39].

Las propiedades eléctricas y térmicas de los nanotubos de carbono son la que han llamado la atención de muchos investigadores, ya que se pueden utilizar en aplicaciones tradicionales como las baterías recargables, pero también en la electrónica de películas delgadas y revestimientos de superficies ^[29].

1.3.5 Aplicaciones de los alótropos de carbono

Existe una gran diversidad de aplicaciones de los diferentes alótropos de carbono, aunque en este momento sólo nos concentraremos en las aplicaciones de cuatro tipos de ellos como lo son el grafito, el negro de humo, el carbón activado y los nanotubos de carbono.

Las aplicaciones del grafito pueden ser muy variadas como lo son en el sector semiconductor, eléctrico, químico, nuclear, biomédico, mecánico y la industria aeroespacial ^[28].

Tabla 4. Aplicaciones del grafito ^[28].

Sector	Aplicación
Semiconductor	Electrodos y fuentes de iones para la implantación de iones. Electrodos para el grabado por plasma. Electrodos para la deposición policristalino-silicio. Ánodos para tubos de potencia.
Eléctrico	Componente de la celda de combustible Ánodos, cátodos y barras de distribución de zinc-cloruro, bromuro de zinc y otras baterías avanzadas. Cepillos para motores eléctricos. Elemento de calefacción para hornos de alta temperatura.
Mecánico	Anillos de sellado para motores de turbinas de gas. Anillos de sellado en bombas químicas para transferir fluido corrosivo. Anillos de sellado para bombas de agua.
Químico	En rectores químicos. Intercambiadores de calor. Equipo de deposición química-vapor. Ánodos de protección catódica de tuberías.
Nuclear	Reactores de fusión experimentales (como revestimientos interiores).

El negro de humo es un alótropo de carbono, el cual es utilizado frecuentemente en las industrias del caucho y neumáticos, como un agente de refuerzo, también se utiliza en otras industrias como pigmento o colorante, ingrediente de alguna tinta o como material absorbente, además tiene gran demanda, por ser de bajo costo ^[31].

Por su parte las aplicaciones del carbón activado tienen que ver con la limpieza de corrientes líquidas y gaseosas, entre las que destacan la remoción de colores, recuperación de solventes, purificación del aire, además de soporte catalítico en celdas de combustible ^[38].

Los nanotubos de carbono por su parte tienen diversas aplicaciones como lo son: a) en la electrónica: en la cual pueden servir en nanocircuitos como interconectores, diodos o transistores: b) en los sensores, donde pueden ser sensores químicos debido a que reaccionan con ciertas sustancias, además pueden utilizarse como otro tipo de sensores como lo son mecánico, térmico y electromagnéticos: c) en la parte mecánica es de gran utilidad, debido a que tiene propiedades superiores a cualquier material conocido. Existen otras aplicaciones que van desde la biotecnología y ciencia hasta, la energía e instrumentación científica ^[39].

Además para la aplicación de los carbones en las baterías de plomo-ácido es de gran importancia estudiar aspectos importantes entre los diversos materiales involucrados en el sistema, mismos que se pueden estudiar como las interacciones electrostáticas entre ellos.

1.4 Interacciones electrostáticas

Las interacciones electrostáticas pueden ser atracción o de repulsión, dependiendo de las cargas que tengan (cargas iguales o diferentes) ^[40].

La mayoría de los sistemas dipolares contienen hidrógeno y por este motivo forman puentes de hidrógeno, estas interacciones también son dominantes para la interacción cuadrupolar, como lo son los bencenos ^[41].

Las interacciones no-covalentes (interacciones π - π , CH/ π , OH/ π , NH/ π , catión/ π y anión/ π), están presentes en sistemas con anillos aromáticos y son de gran importancia en muchas áreas como los son la química, farmacéutica, y la biología, ya que las interacciones π - π están presentes en el ADN, en proteínas y en cristales orgánicos ^[42].

Las tres geometrías clásicas son: En forma de T (edge-to-face), cara a cara (sandwich) y la paralela desplazada (offset-face-to face), como se ve en la Tabla 5 ^[42].

Tabla 5. Representación de las estructuras de los dímeros de benceno ^[41].

Estructura	Imagen
En forma de T	
Cara a cara	
Paralela desplazada	

1.4.1 Interacciones π -puentes de hidrógeno

Los puentes de hidrógeno convencionales son definidos como X—H \cdots A, donde A es el aceptador y X (O, N, F, etc.) es un donador, el cual tienen una electronegatividad muy alta. Estas interacciones también pueden estar presentes con sistemas π , donde estos sistemas toman el papel del aceptador y se pueden expresar como: C—H \cdots π ^[43].

Además de tener al carbón como un donador también existen otros elementos como el oxígeno, nitrógeno y el azufre y para ellos se tiene que la contribución electrostática del enlace hidrógeno- π se presenta de la siguiente manera: $\text{O—H} \approx \text{S—H} > \text{N—H} > \text{C—H}$, esto debido las diferencias en las cargas parciales ^[43].

1.4.2 Interacciones π - π

El enlace pi (π) se produce se produce debido al traslape lateral de orbitales p como se muestra en la figura 10. Un enlace π es un enlace covalente en el que las regiones de traslape están arriba y abajo del eje internuclear, tiene como diferencia de los enlaces sigma que en los enlaces π no se pueden encontrar electrones en el eje internuclear ^[44].

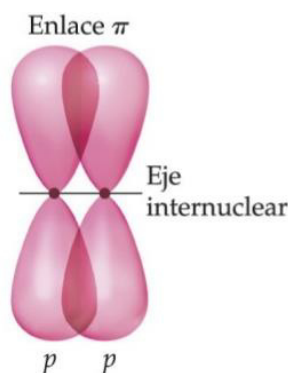


Figura 10. Formación de un enlace π por traslape de dos orbitales p. Las dos regiones del traslape constituyen un enlace π ^[44].

Los enlaces π son más débiles que los enlaces σ , debido a que el traslape total es menor en los primeros que en los segundos ^[44].

Hablando en términos de enlaces, los enlaces sencillos son enlaces σ , mientras que los dobles enlaces consisten en un enlace σ y un enlace π , por su parte los triples enlaces son en un enlace σ y dos enlace π ^[44].

1.4.3 Interacciones π -Ar

Cuando los orbitales 2p se encuentran en arreglos de anillo (figura 11), uno en cada átomo de carbono, estos forman enlaces π , los cuales en la molécula del benceno se encuentran deslocalizados (figura 12), porque están en resonancia como se observa en la figura 13 ^[44].

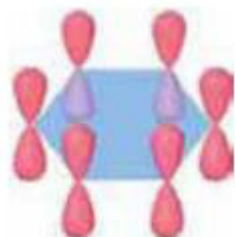


Figura 11. Orbitales atómicos 2p en el benceno ^[44].



Figura 12. Enlaces π deslocalizados ^[44].

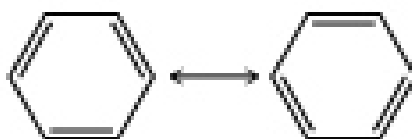


Figura 13. Estructura del benceno en resonancia ^[44].

Las interacciones aromáticas-aromáticas o π - π son fuerzas intermoleculares no covalentes, que son similares a los enlaces de hidrógeno, y pueden contribuir a establecer

la razón de la formación de estructuras moleculares donde los bloques están formados por moléculas aromáticas ^[45].

El tipo de interacción π - π tiene lugar cuando se acercan dos anillos aromáticos y los electrones de estos anillos interactúan favorablemente como se observa en la figura 14 ^[40].

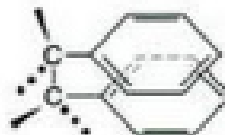


Figura 14. Interacciones π - π en dos anillos aromáticos ^[40].

Existen dos tipos de interacciones π - π ^[45]:

Con geometría en forma T: los anillos aromáticos se sitúan de forma perpendicular, las interacciones que se producen son del tipo C-H/ π .

Interacciones cara a cara: los anillos aromáticos están paralelos, aunque suelen estar desplazados uno respecto al otro.

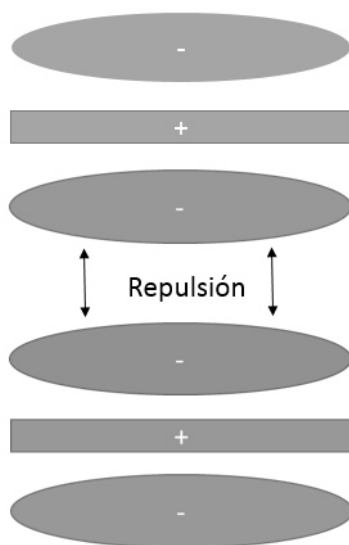


Figura 15. Interacción entre 2 sistemas cara a cara ^[46].

La interacción cuadrupolo-cuadrupolo (cuadrupolo que es el primer momento multipolar no cero) es repulsiva para la estructura paralela, mientras que para las estructuras en forma de T y paralela desplazada son interacciones de atracción ^[47].

Las aportaciones de energía electrostática y de dispersión en estructuras en forma de T y desplazadas paralelamente son atractivas, pero debido a la gran distancia entre los centros de masa de ambos subsistemas, se puede considerar que son muy pequeñas ^[47].

El concepto de donador-aceptor puede ser engañoso cuando se utiliza para describir a un sistema con interacciones π - π , debido a que son las propiedades de los átomos en las regiones de contacto intermolecular que controlan la fuerza y la geometría de las interacciones y no son los potenciales de oxidación o reducción moleculares totales ^[46].

Estas interacciones tienen muchas aplicaciones en diferentes campos como lo pueden ser el de la biología, la nanotecnología y en química orgánica ^[48].

1.4.4 Percolación

La teoría clásica de la percolación examina la formación de vías conductoras dentro de una matriz polimérica, en forma de racimos ininterrumpidos de sustancias, como lo pueden ser algunos compuestos de carbono ^[49].

El tamaño de la partícula y la geometría son factores secundarios que afectan el comportamiento que presenta un percolación. También es de gran importancia conocer la concentración crítica de percolación de las partículas en el nanocompuesto, lo cual es de gran importancia porque ayuda a reducir costos y a controlar las propiedades del compuesto ^[50].

Para lograr que un polímero que no es conductor se pueda volver en un material conductor se utiliza el mezclar con sustancias que sean eléctricamente conductoras, como puede ser el caso de algunos polvos como metales, fibras, grafito, negro de humo y nanotubos de carbono ^[50, 51].

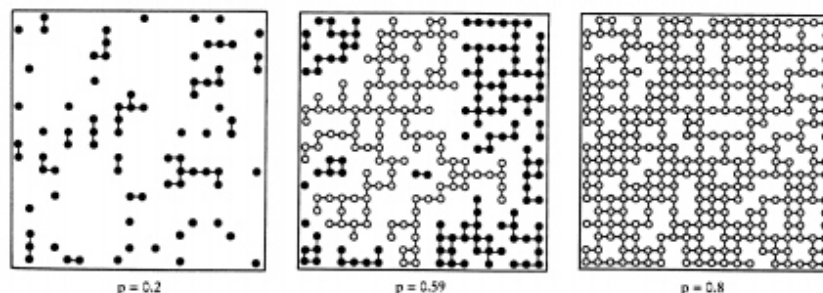


Figura 16. Percolación del sitio en una red cuadrada, a tres diferentes concentraciones: $p = 0.2$, 0.59 y 0.8 [52].

1.4.5 Teoría de superficies

Cuando se tienen dos fases de diferente composición química, las cuales están en contacto, se produce una diferencia de potencial entre ellas. Esta diferencia de potencial va acompañada de una separación de carga, teniendo de un lado de la interfaz una carga positiva, mientras que del otro lado se tiene una carga negativa [53].

El modelo de Stern (figura 17) nos indica que un electrodo cargado puede atraer a iones con cargas contrarias y pegarse a éste, mientras que los iones que no se pegan se encuentran difundidos en forma de nube [54]. De esta manera para crear un sistema capa por capa es importante que si se tiene una superficie con una carga determinada y la sustancia que se quiere adherir presenta igual carga, es necesario agregar una capa de un intermediario de carga contraria para poder lograr la adhesión.

En algunos casos, la carga puede surgir de iones específicos, originalmente presentes en la superficie de la partícula, que se disuelven en el medio y se apartan por difusión, provocando que la partícula tenga una carga neta de signo opuesto a la propia [55].

Los iones adsorbidos en la capa de Stern, están sujetos a interacciones específicas y electrostáticas, si las fuerzas específicas son mayores que las interacciones electrostáticas, es posible la adsorción de iones en contra del campo [55].

Pero por lo general si una superficie está cargada negativamente es muy difícil la adsorción de iones con la misma carga, mientras que de cargas contrarias es muy fácil dicho proceso.

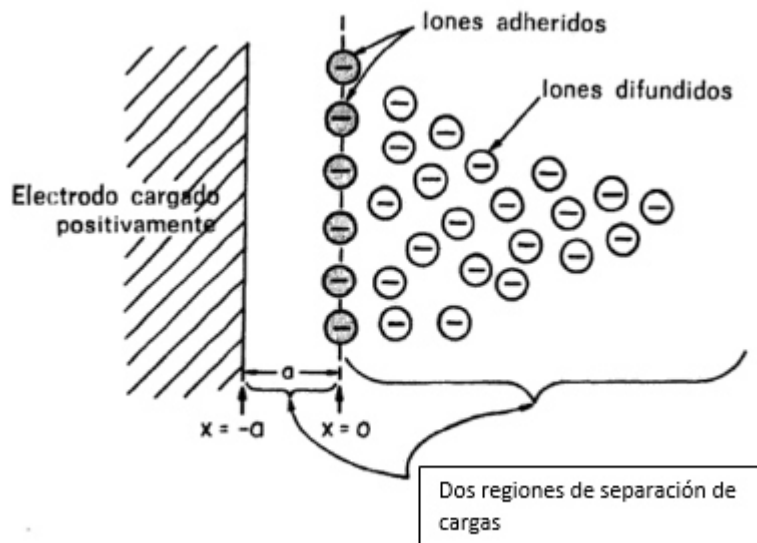


Figura 17. Modelo de Stern ^[54].

La producción de monocapas y multicapas autoensambladas sobre metales se logra a partir de moléculas o ligandos, como los alcanotioles RSH , los sulfuros (tioéteres) RSR' , los disulfuros RSSR' , los ácidos RCOOH y los siloxanos RSiOR_3 . Ya que se pueden adsorber espontáneamente sobre la superficie se aplica el término de autoensamblaje ^[56].

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Baterías de plomo-ácido

En 1802 el físico alemán Johann Wilhelm Ritter generó una pila de discos de capas de cobre y cartón empapados por una salmuera ^[2].

En 1854 el físico alemán Wilhelm Josef Sinsteden construyó la primera batería recargable, que utilizaba dos largas placas de plomo y una disolución de ácido sulfúrico. Para 1859, el científico francés Gaston Planté creó su batería secundaria, misma que estaba compuesta por un par de placas de plomo enrolladas en espiral y separadas por tiras de caucho dentro de un recipiente que contenía ácido sulfúrico diluido ^[2].

Para el año 1881 el ingeniero francés Camille Faure construyó la batería de placas de plomo con una pasta de óxido de plomo rojo, ácido sulfúrico y agua, teniendo como masas activas al plomo (Pb) y al óxido de plomo (PbO₂) ^[57].

De igual manera fueron realizadas diversas mejoras como en 1882 Ernest Volckmar reemplazó las láminas de plomo por rejillas de plomo y posteriormente Scudamore Sellon reemplazó las rejillas de plomo puro por rejillas de plomo-antimonio ^[57].

El pasar de un laboratorio a ser un producto industrial se dio en 1881 cuando el nacido en Luxemburgo Henri Tudor cuando fundó “Tudor Battery Company”, para la fabricación de estas baterías se utilizaron los principios de Faure, pero utilizando rejillas de plomo ^[58].

2.2 Utilización de aditivos en la batería

Debido a las nuevas necesidades del mercado la batería de plomo ácido ha tenido que incorporar sustancias que mejoren algunas importantes características sobre el rendimiento o funcionamiento.

Entre los aditivos más utilizados existen sustancias tales como las ligninas, diversos tipos de carbones y sulfato de bario, debido a que cada uno le puede representar mejoras en algunos aspectos a las baterías de plomo ácido.

La parte de la batería que es de nuestro interés es el electrodo negativo, como desde los años sesenta se hacía referencia que la combinación de tres tipos de agentes que formaban un aditivo llamado expansor, el cual estaba conformado de negro de humo, sulfato de bario y un compuesto orgánico, que típicamente era un derivado de la lignina [59].

Inicialmente el negro de humo fue incluido para que la conductividad no se viera afectada por añadir sustancias no conductivas, pero una importante característica es que el negro de humo tiene un superpotencial de hidrógeno inferior al del plomo esponjoso, con lo que en el proceso de carga el hidrógeno gaseoso se acumula alrededor de las partículas de carbón y así logra una ligera expansión del plomo esponjoso [59].

El sulfato de bario es importante para la formación de cristales pequeños de sulfato de plomo, debido a que la formación de estos pequeños cristales inhibe la pasivación del electrodo negativo y la formación de grandes cristales afectaría el ciclo de vida de la batería [59].

En 2000 Pavlov et al, investigaron sobre una nueva generación de expansores y una correlación entre sus composiciones químicas y el desempeño de las baterías de plomo-ácido, para ello utilizaron tres tipos de ligninas de nueva generación y se determinó que el efecto positivo de los expansores se puede relacionar con el bajo peso molecular promedio de las ligninas, alto contenido de $-\text{COOH}$ (figura 18), bajo contenido de $-\text{O}-\text{CH}_3$ y contenido S orgánico, un óptimo contenido $\text{Ar}-\text{OH}$ y una alta pureza de la lignina [60].

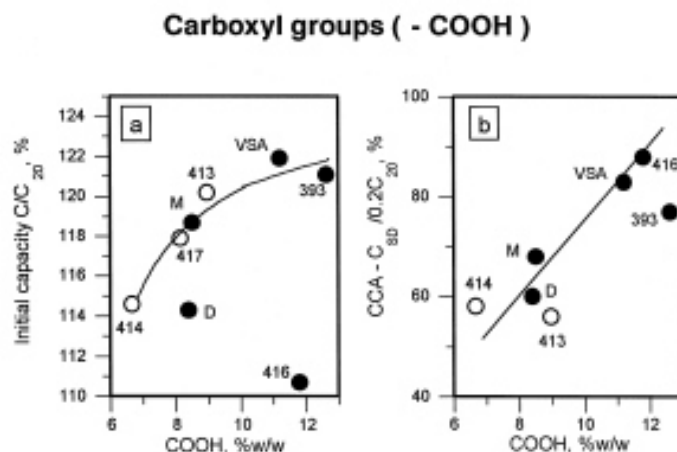


Figura 18. Correlación entre el grupo $-COOH$ contenido en las ligninas y a) la capacidad C_{20} en porcentaje contra la capacidad nominal C_0 ; y b) la capacidad CCA después de la auto-descarga de la batería ^[60].

En 2002 Ban et al, utilizaron a la microscopía de fuerza atómica electroquímica como herramienta para el estudio del efecto de las ligninas en el desempeño de los electrodos negativos de las batería plomo-ácido, con esta prueba observaron que se depositan de manera uniforme los cristales de sulfato de plomo después de la oxidación (como se puede observar en la figura 19), de tal manera que la lignina es adsorbida sobre la superficie del electrodo y promueve la difusión uniforme de los iones de plomo cerca de la superficie durante la oxidación ^[61].

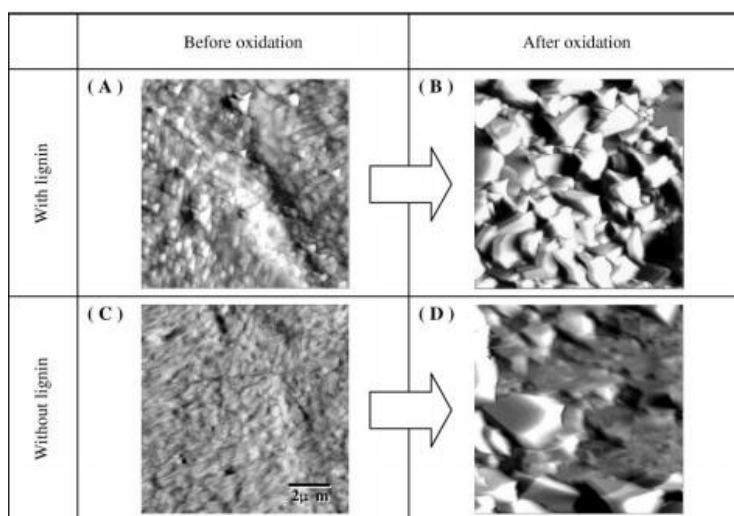


Figura 19. Utilización de AFM para la obtención de imágenes de la superficie de los electrodos antes/después de la oxidación potenciostática. A) Imagen antes de la oxidación con lignina; b) Imagen después de la oxidación con lignina; c) Imagen antes de la oxidación sin lignina; d) Imagen después de la oxidación sin lignina ^[61].

El mismo año Papazov estudió sobre la influencia de la temperatura en la estabilidad del expansor, así como la influencia de ésta y el tipo de expansor sobre el ciclo de vida de los electrodos negativos de la batería, utilizó dos tipos de lignina, Vanisperse e Indulin, dicha investigaciones reflejan que el ciclo de vida se ve beneficiado con la temperatura, siendo los 40 °C cuando se obtiene el máximo, mientras que en temperaturas de 60 °C el ciclo de vida disminuye, lo anterior debido que a esa temperatura el expansor se desintegra (figura 20) ^[62].

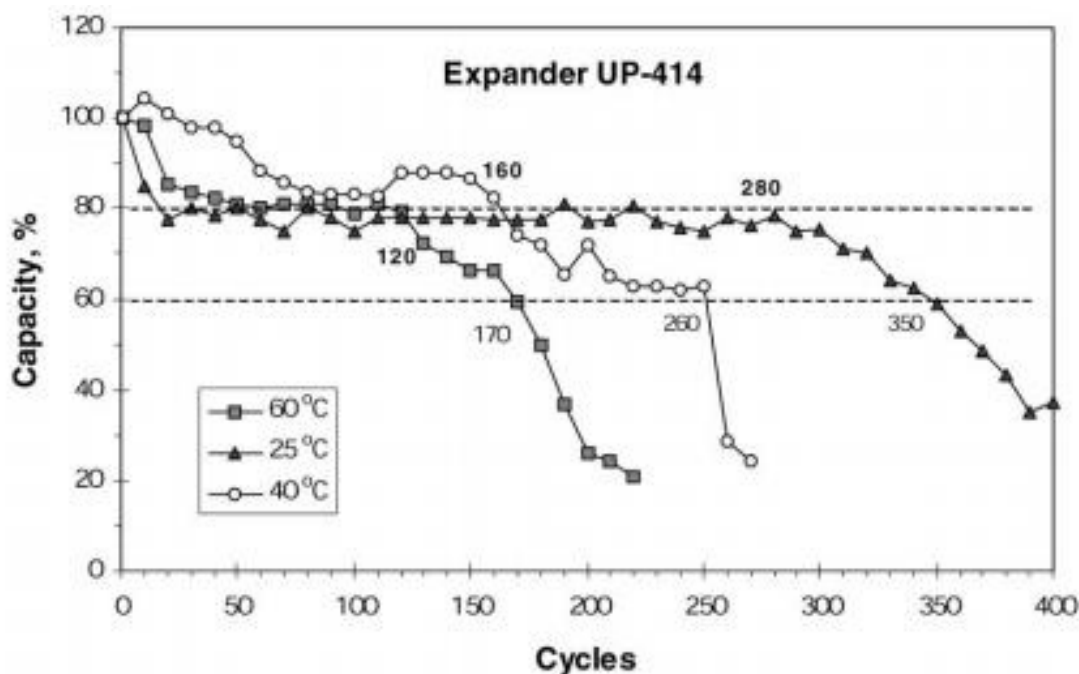


Figura 20. Cambios de capacidad en el ciclo de las baterías a diferentes temperaturas ^[62].

Un año después en 2003 Matrakova et al estudiaron sobre la influencia del grupo fenólico contenido en los expansores de lignina sobre el funcionamiento del electrodo negativo de la batería de plomo-ácido, obteniendo como resultado que los parámetros de funcionamiento de los electrodos negativos no dependen del contenido del grupo fenólico (figura 21) en la lignina ^[63].

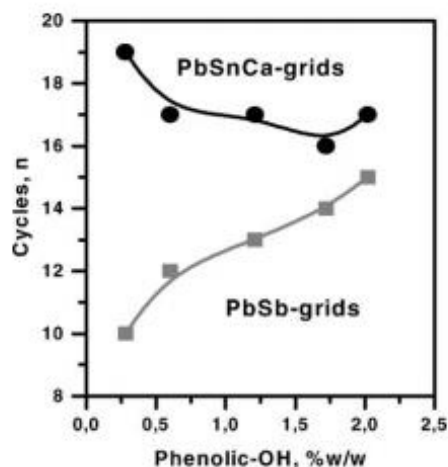


Figura 21. Ciclo de vida determinado por el voltaje contra el contenido del grupo fenólico-OH en la lignina ^[63].

Posteriormente en 2006 Sawai et al estudiaron la adición de partículas de varios tamaños de sulfato de bario (figura 22) y lignina sintética (figura 23), que se agregaron a material activo negativo de la batería para el control del tamaño de partículas de sulfato de plomo durante el ciclo de vida, además de algunos tipos de fibras de carbón que su objetivo era que se lograra la conductividad alrededor de las partículas de sulfato de plomo, de esta manera se determinó que entre más se logre reducir el tamaño de las partículas de sulfato de plomo mayor sería el ciclo de vida de la batería, para ello en sus experimentos lograron mejores resultados con una lignina sintética que con una lignina natural ^[14].

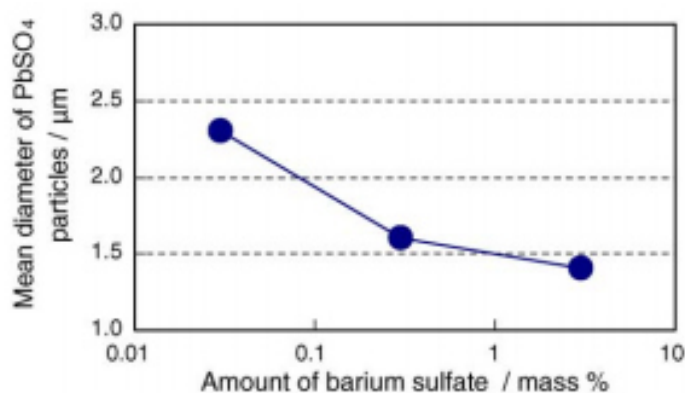


Figura 22. Relación entre la cantidad de sulfato de bario y del diámetro de las partículas de sulfato de plomo después del proceso ^[14].

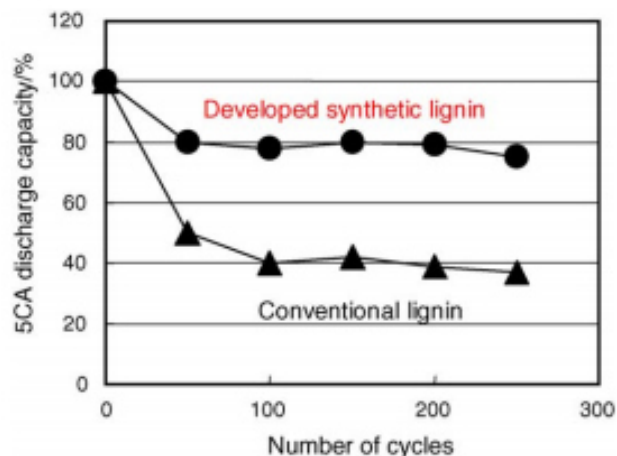


Figura 23. Comparación entre el ciclo de vida de una nueva lignina sintética y una lignina natural ^[14].

En 2010 Pavlov et al, estudió sobre el efecto de los lignosulfonatos y BaSO_4 sobre los procesos de carga y descarga de los electrodos negativos, de allí se desprende que los lignosulfonatos adsorbidos sobre la superficie de plomo puede impedir el proceso de carga, de tal manera que acortaría el tiempo de vida de la batería, mientras que el sulfato de bario añadido en la pasta negativa puede prolongar de gran manera la vida de las baterías, debido a que ayuda a la reversibilidad del proceso de carga y descarga (figura 24) ^[64].

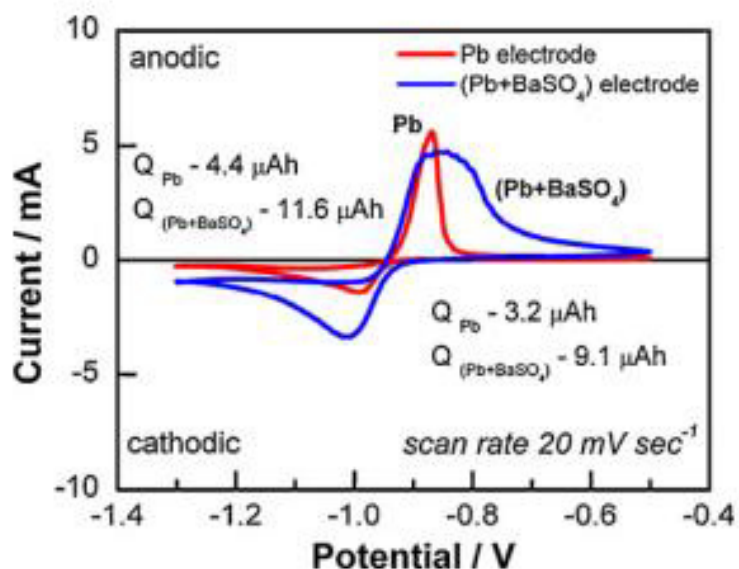


Figura 24. Voltagrama de Pb y (Pb + BaSO₄) ^[64].

En 2011 Ouyang et al determinaron que la interacción π -catión es la principal fuerza motriz para el autoensamblaje de los lignosulfonatos de sodio en poli(dialilmetilamonio-cloruro) mediante un medio acuoso, pero no puede ser adsorbido sobre la superficie sin una interacción hidrófoba (figura 25) ^[65].

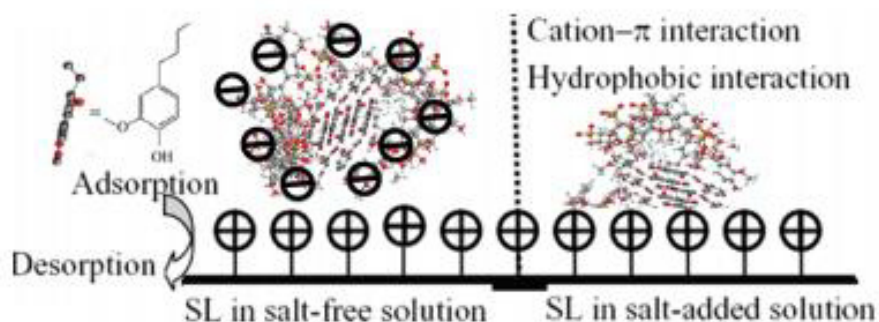


Figura 25. Representación esquemática para las características de adsorción de lignosulfonatos de sodio en soluciones libres de sal y con sal ^[65].

En 2012 Milczarek e Inganäs, determinaron que el grupo quinona presente en las ligninas puede ser utilizado para el almacenamiento de electrones y protones durante el ciclo redox, con lo que se concluye que la lignina puede almacenar carga ^[66].

En 2015 Boudieb, Bounoughaz y Bouklachi estudiaron el efecto de los surfactantes sobre la eficiencia de las baterías de plomo-ácido, para ello usaron surfactantes de fosfonato sobre el electrodo negativo de la batería de plomo-ácido en un medio de ácido sulfúrico, realizaron varias técnicas electroquímicas como son la voltametría de barrido lineal, la voltametría cíclica, la espectroscopía de impedancia electroquímica, entre otras, después de dichas pruebas lograron determinar que la adsorción de moléculas de surfactantes de fosfonato (figura 26) sobre los sitios activos del PbO_2 puede tener un efecto benéfico sobre las características de carga y descarga de los electrodos negativo y positivo y en el ciclo de vida de las baterías de plomo-ácido ^[67].

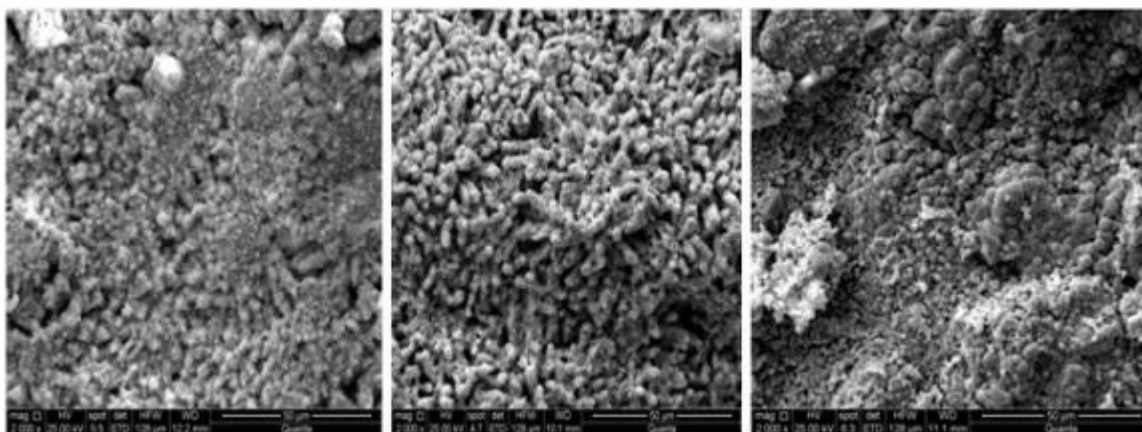


Figura 26. SEM del electrodo negativo después del ciclo de carga/descarga en H_2SO_4 . A) Sin aditivos b) y c) En presencia de dos surfactantes de fosfonato diferentes ^[67].

En 2015 Rekha et al, efectuaron un estudio sobre el efecto de aditivos sobre el desempeño de la batería de plomo-ácido, para ellos utilizaron dióxido de titanio y aditivos de carbón los dos electrodos de la batería, de este trabajo se determinó que la presencia de un aditivo como el dióxido de titanio en el material activo positivo es benéfico aumentando la vida de la batería, además se determinó que la presencia del carbón provocaba una mayor aceptación de carga en la batería y también en el electrodo negativo tiene un gran efecto en el arranque de la batería de plomo-ácido en aplicaciones de automóviles emergentes (figura 27) ^[68].

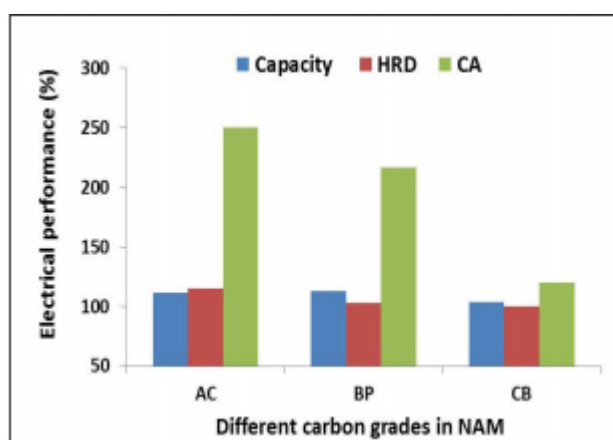


Figura 27. Rendimiento eléctrico HRD = high rate discharge, CA = charge acceptance) de la batería con diferentes grados de carbón en el electrodo negativo (AC-carbón activado, BP-perlas negras y CB-negro de humo) ^[68].

Debido a que las baterías tenían un ciclo de vida un poco limitado en vehículos eléctricos, en 1996 Nakamura et al, dijeron que la principal causa era que debido al exceso de temperatura se descomponía el aditivo de lignina presente en el electrodo negativo de la batería, además en vehículos híbridos las baterías se cargan por grandes corrientes y la carga es irregular y esto provoca la acumulación de sulfato de plomo, pero se concluyó que este comportamiento sería suprimido aumentando la cantidad de carbón en la placa negativa y como consecuencia se tendría un mejor ciclo de vida de la batería (figura 28), además utilizó una ilustración para representar el efecto de del carbón en el electrodo negativo (figura 29) ^[69].

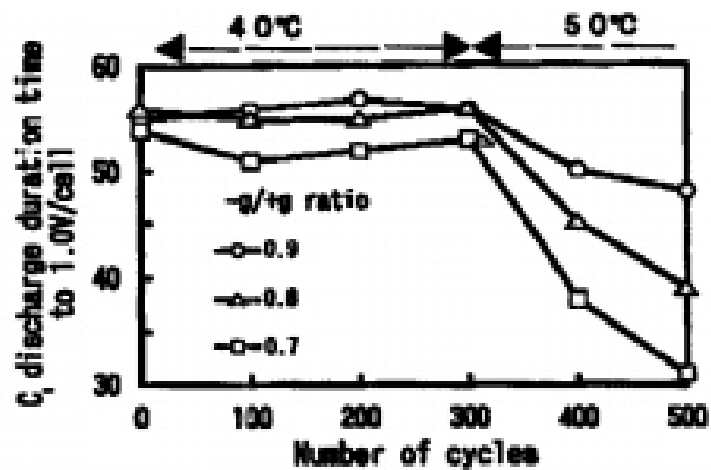


Figura 28. Efecto de la relación entre la masa activa negativa y positiva y la temperatura sobre el ciclo de vida útil ^[69].

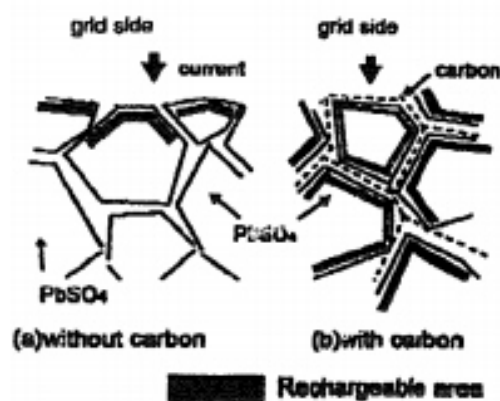


Figura 29. Representación del efecto del carbón para hacer recargable al electrodo negativo ^[69].

En 2006 se realizó un estudio con dióxido de titanio en el electrodo negativo, de tal manera que se obtuvieron resultados muy buenos, debido a que este aditivo ocupaba los poros más grandes y así se obtenía que los cristales de sulfato de plomo fueran de menor tamaño, con lo que se ayudara a la reversibilidad de la reacción y por consiguiente el ciclo de vida de la batería de plomo-ácido, además también se dijo que el utilizar grafito finamente pulverizado también podría ayudar (figura 30), ya que ocuparía también los poros, pero tendría una gran ventaja que sería la conductividad, dicho trabajo fue publicado por Calábek et al ^[70].

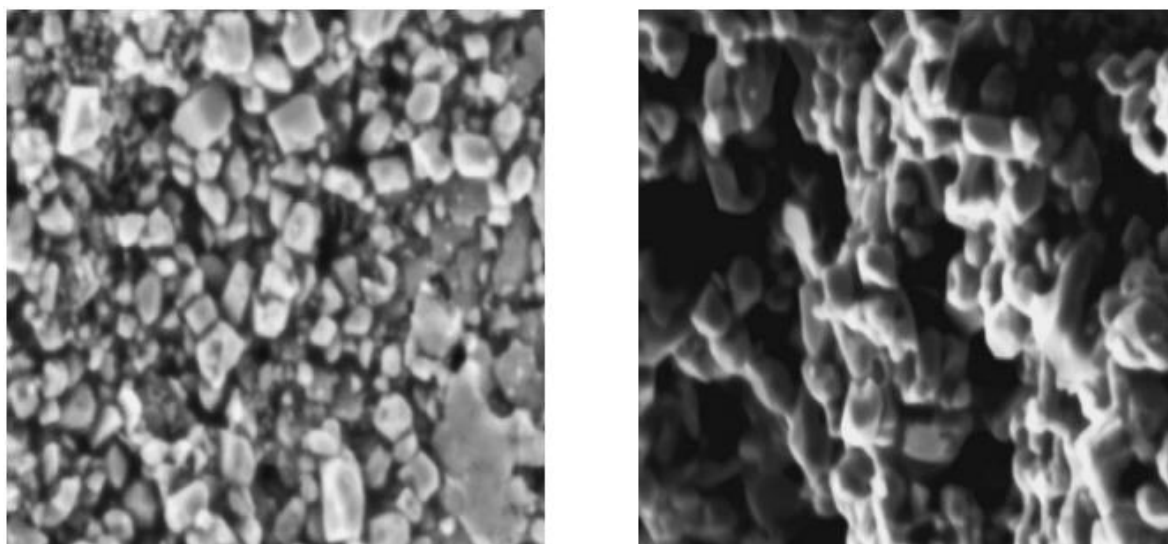


Figura 30. Microscopías del electrodo negativo sin aditivos (izquierda) y con grafito (derecha) ^[70].

En 2010 Pavlov et al, estudiaron sobre el efecto del tipo de carbón en los expansores, ya sea negro de humo o carbón activado el que se añada al electrodo negativo (figura 31), aquí se expresa que los lignosulfonatos pueden suprimir el efecto beneficioso que pueden tener los aditivos de negro de humo y carbón activado y se determinó que el ciclo de vida más largo se obtiene cuando los carbones activos son acompañados por sulfato de bario, pero no de lignosulfonatos, de tal manera que se aconseja reducir la cantidad de lignosulfonato que se agregue ^[71].

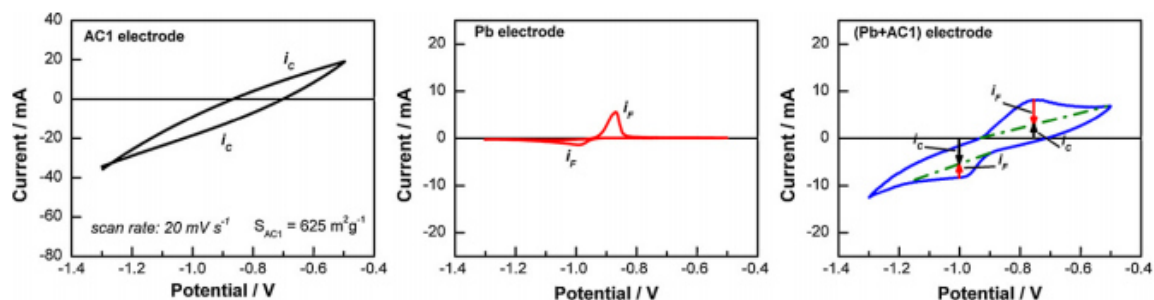


Figura 31. Curvas de volt-ampere para carbón, Pb y (Pb + carbón) obtenidas por voltametría cíclica ^[71].

En 2011, Bača et al, continuó con los estudios del efecto del grafito pulverizado sobre las propiedades del electrodo negativo de la batería de plomo-ácido, donde se concluyó que se tenía mayor ciclo de vida de la batería, pero con la condicionante que la concentración de grafito no exceda el 1% (figura 32) ^[72].

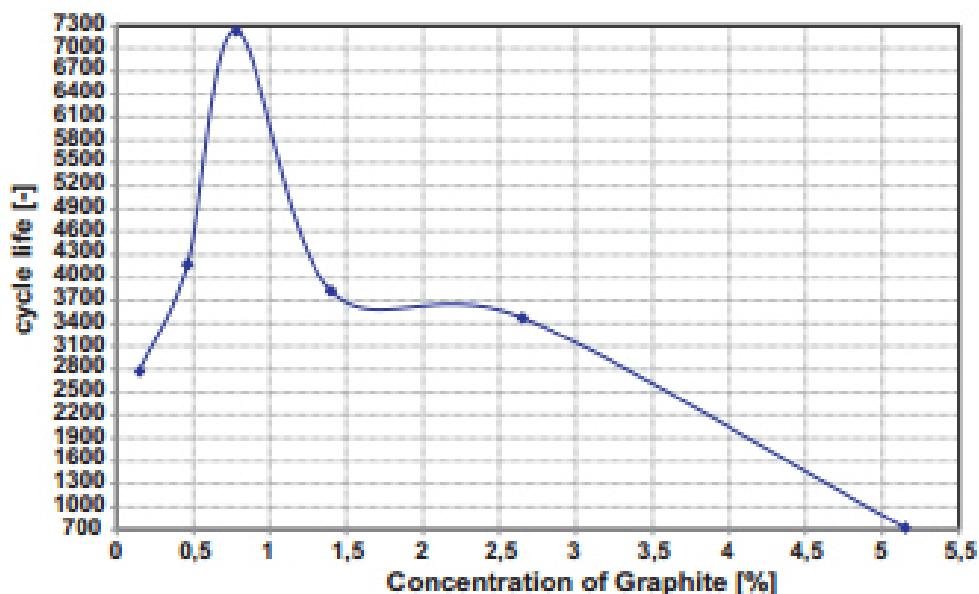


Figura 32. Dependencia del ciclo de vida del electrodo negativo con la concentración de grafito ^[72].

En 2015 Moseley et al, estudió sobre la utilidad del carbón en las baterías de plomo ácido, para ello se añadió carbón en el electrodo negativo, los resultados obtenidos fueron que el carbón ayuda a obtener mayor área superficial y es conductivo, además se propone

evaluar diversas combinaciones de tipos de carbón, con lo que se buscaría optimizar el rendimiento de la batería de plomo-ácido ^[73].

También se han estudiado otros tipos de carbón como aditivos como en 2015 que Marom et al, estudió el uso de nanotubos de carbono, en dicho estudio se determinó la adición de este material en los electrodos (figura 33), tanto negativo como positivo en las baterías de plomo-ácido, mejora notablemente el rendimiento de ellas y duplicaría el ciclo de vida de las baterías, lo anterior debido a que logran producir muchos cristales pequeños de sulfato de plomo, de tal manera que re ayuda a la reversibilidad de la reacción ^[74].

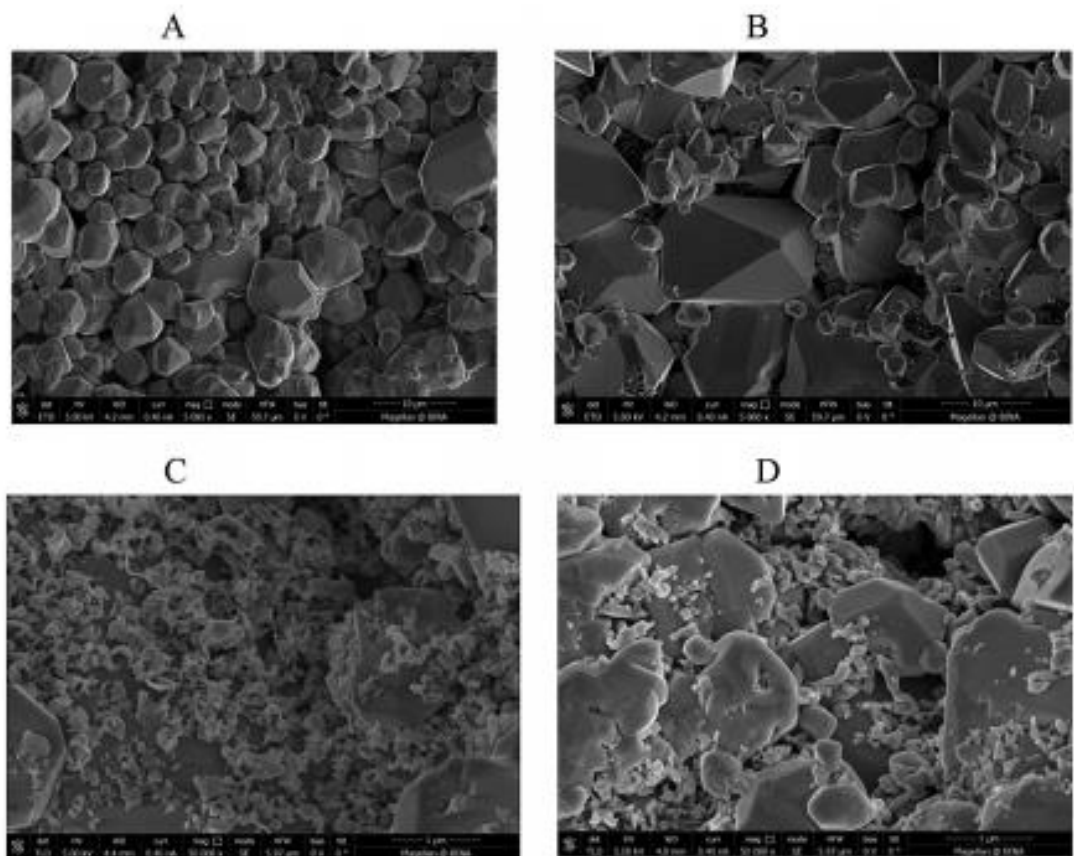


Figura 33. Imágenes en SEM de los electrodos que se sometieron a ciclos hasta que fallaron. A) Electrodo negativo con CNT (nanotubos de carbono), B) electrodo negativo sin CNT, C) electrodo positivo con CNT y D) electrodo positivo sin CNT ^[74].

Además se han incorporado el uso de nano materiales basados en grafeno (figura 34) en baterías de litio-azufre y batería de ion-sodio, dicho estudio fue realizado en 2015 por Wu et al, con ello se observa que el uso de los tipos de carbón en muchos tipos de baterías es un campo aún amplio por explorar, ya que el factor de los nanomateriales también se hace presente ^[75].

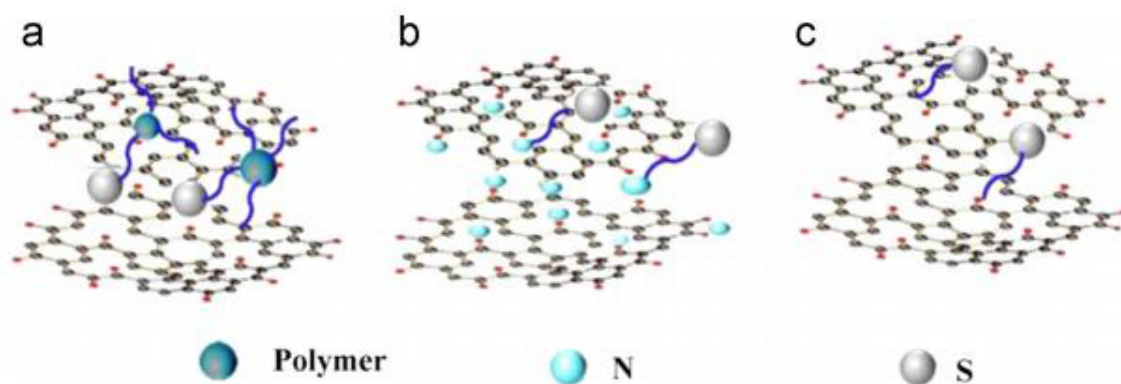


Figura 34. Ilustración esquemática de la estrategia de combinación entre azufre y carbono funcional basado en grafeno. A) Introducción de polímero a partículas de azufre; B) inmovilización de azufre sobre grafeno N-dopado y C) partículas de azufre ancladas directamente sobre grafeno ^[75].

En 2015, Jaiswal y Chalasani utilizaron la voltametría cíclica para caracterizar diferentes tipos de carbón (figura 35) en aditivos para el electrodo negativo de la batería de plomo-ácido, en dicha experimentación los materiales utilizados el negro de humo, el negro de acetileno y el grafito, los resultados obtenidos fueron que todos los carbones mejoraban en comparación al plomo puro, con lo que se comprueba que el carbón desempeña un papel clave en el aumento de la actividad electroquímica en la interface de plomo con el H_2SO_4 como electrolito, además se realizaron mezclas de carbones, siendo la combinación de negro de humo y negro de acetileno los que presentaron mejores resultados, el electrodo fue construido como se observa en la figura 36 ^[76].

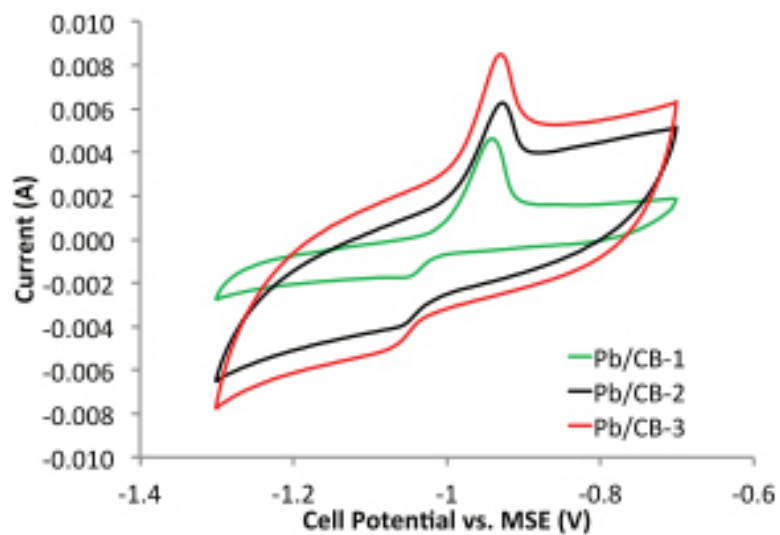


Figura 35. Curvas de voltametría cíclica de 10 mg de polvos de tres negros de humo con áreas superficiales diferentes usando electrodo de plomo ^[76].

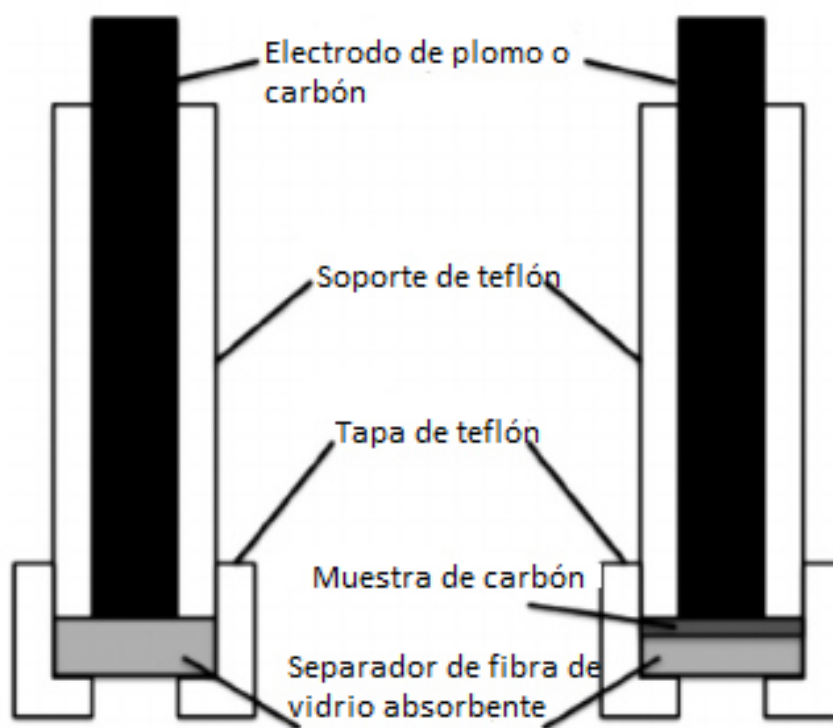


Figura 36. Montaje del electrodo en el estudio de Jaiswal ^[76].

Un problema importante de cuando se utiliza carbón es la llamada evolución de hidrógeno (el desprendimiento de hidrógeno se produce debido a que los protones del ácido sulfúrico ganan electrones y de ahí se genera el hidrógeno gas), motivo por el cual se han desarrollado estudios para inhibir este problema.

En 2016 Hu et al, determinaron que algunos electrolitos como el La_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , Dy_2O_3 y politetrafluoroetileno son aditivos que ayudan inhibir la evolución de hidrógeno (figura 37) provocada por los materiales de carbono que pueden estar presentes en las baterías de plomo-acido, aunque los aditivos de Dy_2O_3 y politetrafluoroetileno pueden promover la evolución de hidrógeno en los electrodos negativos cuando éstos contienen carbón activado, grafito expandido o grafito en escamas [77].

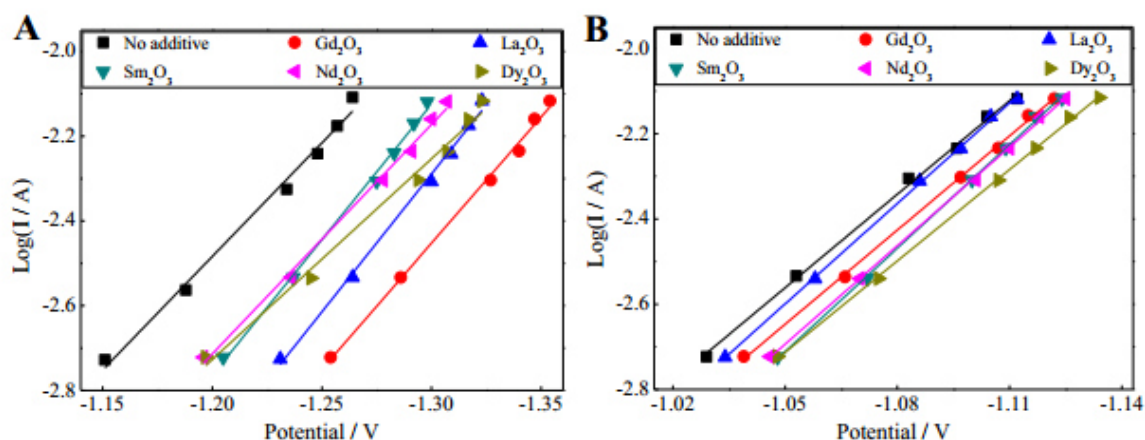


Figura 37. Curvas de polarización de evolución de hidrógeno en electrodos negativos conteniendo A) 0.2% de negro de humo y B) 0.5% de carbón activado [77].

2.3 Justificación del proyecto

Determinación de la mejor mezcla de carbón-lignina, partiendo de tres tipos de carbón y dos de lignina, con que se puede tener un panorama más claro de los efectos de cada uno de los materiales miembros de los expansores para baterías de plomo-ácido, lo que sería de gran utilidad para identificar la mezcla que aporta un mejor ciclo de vida para la batería.

Además con el paso de los años la batería de plomo ácido no ha podido ser desplazada como la batería más utilizada aunque han surgido muchos tipos de baterías, debido a que es una batería con un menor costo, ahí la gran importancia de seguir utilizándola, pero el hacerle modificaciones ha sido algo que interesa a los científicos y a la industria.

2.4 Hipótesis

Es posible generar diferentes propiedades de agregación en mezclas de diferentes tipos de carbón en sistemas carbón lignina y multicapas para aumentar el área superficial del electrodo y por consiguiente la transferencia de carga.

2.5 Objetivo general

Estudiar el efecto del carbón en los expansores así como en sistemas multicapas, evaluando la interacción entre los diferentes tipos de carbón con la superficie.

2.6 Objetivos específicos

- Analizar la adición física de diferentes tipos de carbón (carbón activado, negro de humo y grafito).
- Generar estructuras multicapas mediante la combinación de 3 tipos de carbón y dos tipos de ligninas (que procedan de dos diferentes procesos de obtención).
- Caracterizar el carbón (mediante tamaño de partícula, número de yodo, área superficial BET, distribución de poros, difracción de rayos X y espectroscopía Raman), la lignina (espectroscopía infrarroja), su interacción (espectroscopía ultravioleta-visible, microscopía de fuerza atómica AFM y microscopía

electrónica de barrido SEM) y la parte electroquímica (utilizando voltametría cíclica).

Capítulo 3

Experimentación

3.1 Caracterización de carbón

Es importante identificar las características de nuestros diferentes tipos de carbón, por lo cual se caracterizaron para conocer aspectos esenciales tales como: área superficial, porosidad, tamaño de partícula, así como aspectos estructurales como lo son la cristalinidad de los carbones y conocer que tan ordenada es su estructura.

3.1.1 Tamaño de partícula

Existen muchos métodos para determinar el tamaño de partícula, dependiendo del objetivo del análisis, entre los que se encuentran: tamizado, un análisis de dispersión con láser, sedimentación, microscopía, entre otros ^[78].

La técnica de dispersión láser tiene como principio el hacer incidir dos fuentes de luz de alta intensidad en una celda de cuarzo, en la que está fluyendo una combinación de agua, la muestra y un surfactante, que nos ayuda a separar las partículas, en un ángulo determinado por el tamaño de la partícula. Las partículas grandes dispersan a ángulos pequeños, mientras que las partículas pequeñas se dispersarán en ángulos amplios, posteriormente la colección de estas partículas producirá un patrón de luz difusa, la cual está definida por la intensidad y el ángulo, con lo que el resultado puede ser transformado a distribución de tamaño de partícula ^[79].

Para la determinación del tamaño de partícula de las 3 diferentes tipos de carbón (carbón activado, negro de humo y grafito), se tomó una pequeña cantidad de carbón (aproximadamente 10 mg), y se disolvió en 30 ml de agua destilada y se agitó por 5 minutos, además se añadieron 5 gotas del surfactante Triton X100.

La mezcla de carbón, agua y surfactante fue agregada al equipo Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950 (figura 38) mediante un gotero, se utilizó una velocidad de la bomba de circulación marcada con el número 3, una velocidad de agitación pequeña que estaba marcada con el número 1 y el ultrasonido fue el nivel más alto, el cual estaba identificado por el número 7, como se puede observar en la figura 39.



Figura 38. Equipo Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950.



Figura 39. Condiciones para el proceso de dispersión.

La obtención de datos se realizó cuando las señales se encontraban ya estabilizadas por al menos unos minutos y se obtuvo una representación gráfica de la distribución de los tamaño de partícula.

3.1.2 Número de yodo

Esta prueba se utiliza para la determinación del nivel de activación relativa de los carbones no utilizados o reactivados. Utiliza la adsorción de yodo de la solución acuosa. Para esta prueba, la cantidad de yodo absorbido (en miligramos) por 1 gramo de carbono, usa las condiciones de ensayo que se describe por la ASTM D 4607-94 y se llama número de yodo ^[80].

Con esta técnica se puede determinar el área superficial del carbón activado, como lo descrito por Mianowski et al., en donde se presenta que para carbón activado los resultados obtenidos por el número de yodo son prácticamente iguales al área superficial ^[81], además nos pueden dar una idea del área superficial de otros tipos de carbón, esto cuando no se cuenta con la posibilidad de realizar técnicas más sofisticadas como la prueba de área superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller).

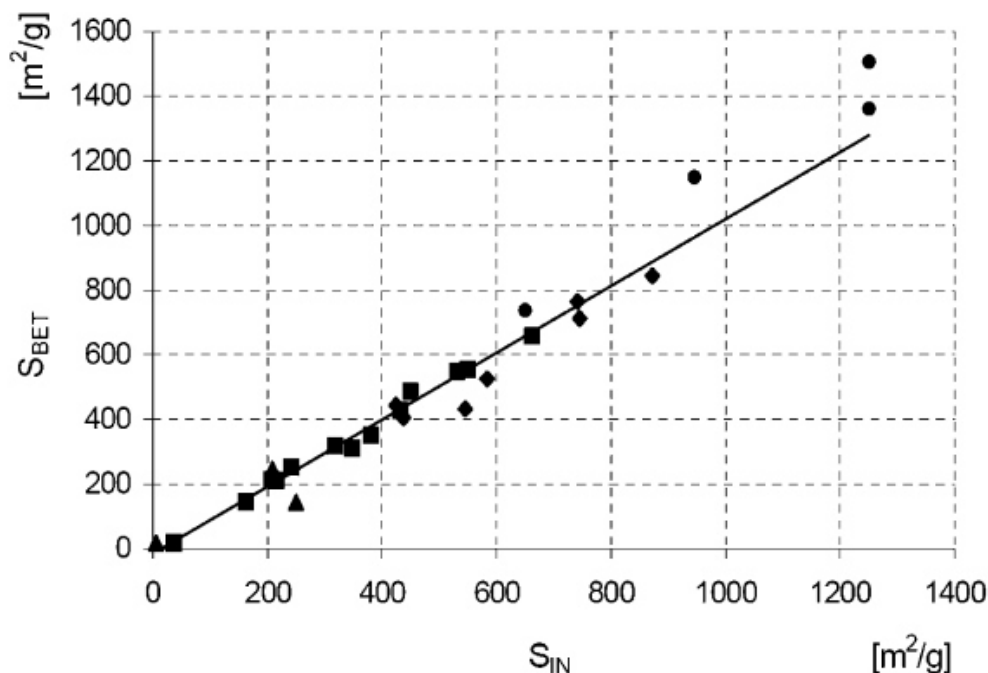


Figura 40. Relación entre el número de yodo y el área superficial ^[81].

Método. Se prepararon las soluciones de tiosulfato de sodio 0.01M, yodo/yoduro de potasio a dos concentraciones (0.1M Yodo y 0.01M Yodo) y se preparó una solución indicadora de almidón, además de hidróxido de sodio 1M y ácido sulfúrico 1M.

Para la solución de tiosulfato de sodio se utilizaron 0.0167 moles de Tiosulfato de Sodio y se disolvieron en 500 ml de agua destilada y posteriormente se aforaron en un matraz de aforación de 1 L.

Soluciones de Yodo/Yoduro de Potasio. Para la solución de 0.1M Yodo, se utilizaron 0.05 moles de yodo y se agregaron 0.241 moles de yoduro de potasio libre de yodato y 25 ml de agua destilada, se agitaron hasta lograr una solución completa y se aforaron en un matraz de 1 L, mientras que para la solución de 0.01 M Yodo, se tomaron 10 ml de solución anterior y se transfirieron a un matraz de aforación de 100 ml y se aforó.

Posteriormente se realizó la estandarización de la solución de tiosulfato de sodio. Se puso a secar yodato de potasio en un horno eléctrico. Se utilizaron 0.00075 moles de yodato de potasio y se disolvieron en 50 ml de agua destilada hervida. Se agregaron 0.01205 moles de yoduro de potasio y se agitó hasta lograr solución completa, se añadió 1 ml de HCl concentrado y 15 ml de agua, posteriormente se tituló el yodo liberado con la solución de tiosulfato hasta color amarillo claro y se agregaron 2 ml de solución de almidón y se continuó titulando hasta que la decoloración fue completa. Se registró el volumen gastado. Además se tituló un blanco de 50 ml de agua, 0.01205 moles de yoduro de potasio y una mezcla de 1 ml de HCl y 15 ml de agua destilada y se registró el volumen.

Para el proceso determinación de número de yodo, se pesó aproximadamente 1 g de cada muestra como se observa en la Tabla 6.

Las muestras se transfirieron a un matraz y se agregó 50 ml de la solución de Yodo/Yoduro de Potasio (0.01M). Se puso en vibración la solución y después de eso se llevó a cabo la filtración con un papel filtro. Del filtrado se tomaron 20 ml y se transfirieron a un matraz y se llevó a cabo el proceso de titulación por retroceso con tiosulfato de sodio 0.01 M, hasta color amarillo claro. Se agregó 2 ml de solución de almidón y se continuó titulando hasta que se decolorara y se registró el volumen consumido (este proceso se repitió para cada una de las 5 muestras), después se tomó 20

ml de solución de Yodo/Yoduro de potasio 0.01 M Yodo y se tituló de igual forma. Se registró el volumen consumido.

Tabla 6. Peso de las muestras para determinación de número de yodo.

Muestra	Peso g
Negro de humo 1	0.9930
Negro de humo 2	0.9667
Grafito	1.0082
Carbón activado 1	0.8757
Carbón activado 2	0.8606

3.1.3 Área superficial BET y distribución de poros

Para el estudio del área superficial primero se realiza una desgasificación de la muestra, la cual fue introducida en las celdas. Posteriormente se utiliza el nitrógeno para que este sea adsorbido por la muestra y se obtiene un gráfico de la relación de presión contra el volumen adsorbido acumulado ^[82].

Mientras que para obtener una aproximación para la porosidad, se utiliza la curva de desorción del nitrógeno, en donde obteniendo la derivada de la acumulación de volumen de poro con respecto al radio de poro, se obtiene la distribución del tamaño de poro ^[83].

Se pesaron las muestras en las celdas para el análisis de área superficial de acuerdo a la Tabla 7.

Tabla 7. Peso de las muestras para BET.

Material	Peso (g)
Negro de humo	0.5135
Grafito	0.4906
Carbón activado	0.5039

Esta prueba fue realizada en un equipo NOVAtouch Surface area & pore size analyzer de Quantachrome Instruments. En este se corrió tanto la curva de adsorción que se utiliza para obtener resultados de área superficial como la curva de desorción, debido a que esta última es utilizada para obtener los resultados relacionados con el tamaño de poro.

3.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

Este proceso se lleva a cabo haciendo incidir un haz de rayos X sobre la muestra, la cual difracta a diferentes ángulos. Si el material es cristalino, tendrá que difractar a un ángulo específico y con una gran intensidad, mientras que los que son amorfos prácticamente no difractarán a ningún ángulo y lo que puedan difractar tendrá una intensidad mínima ^[84].

Para este trabajo, se tomaron cada una de las muestras y se formaron pastillas, posteriormente se colocaron en el difractómetro de polvos PANalytical X'Pert³ Powder, y así se llevó a cabo este estudio para la determinación de la cristalinidad de los 3 tipos de carbón.

3.1.5 Espectroscopía RAMAN

El efecto Raman ocurre cuando una muestra es irradiada por una luz monocromática, causando que una fracción pequeña de la radiación dispersada nos muestre frecuencias que corresponden a las transiciones vibracionales de la muestra. El espectro Raman es el resultado de las interacciones de las vibraciones de la molécula debido a una radiación electromagnética ^[85].

Algunas técnicas para el muestreo en Raman se pueden observar en la figura 41.

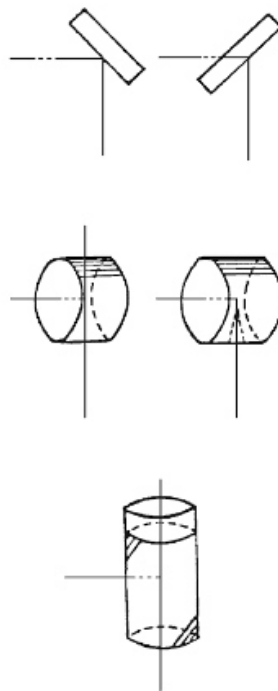


Figura 41. Técnicas de muestreo en Raman ^[85].

Una ventaja que tiene el espectro Raman sobre el de infrarrojo es que hay vibraciones en IR que no son identificables, pero en Raman son muy fuertes, por ejemplo las vibraciones de tensión de doble y triples enlaces carbono-carbono, debido a que Raman detecta los enlaces covalentes, mientras que en Infrarrojo se detectan enlaces iónicos como (O-H, N-H, etc.). ^[86]

Para este trabajo se colocó la muestra en polvo en el equipo Thermo Scientific DXR Raman Microscope y se procedió a realizar un barrido de 50 a 3500 nm^{-1} a una frecuencia radiomagnética de 0.000562 s^{-1} .

3.2 Caracterización de ligninas

Para analizar las interacciones que tienen éstas con el carbón y con el plomo, es importante conocer los grupos funcionales presentes en las ligninas.

3.2.1 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja es una poderosa técnica para el análisis de sistemas poliméricos, debido a que es muy específico con las moléculas y además tiene una alta sensibilidad. Este proceso está basado en la absorción de radiación electromagnética especificada por el movimiento de los enlaces químicos. La absorbancia a una frecuencia característica específica es una medida de la concentración de las especies químicas que son examinadas en las muestras ^[85].

Para lo anterior se puede realizar una espectroscopía de infrarrojo, ya que nos indica los enlaces presentes y cada señal significa la presencia de algún grupo funcional, además de realizar sistemas multicapas para observar el depósito de lignina en la superficie.

La frecuencia vibracional de la molécula depende de los siguientes aspectos ^[85]:

1. Naturaleza del movimiento.
2. Masa de los átomos.
3. Los arreglos geométricos presentes.
4. La naturaleza del enlace químico.
5. El ambiente químico y físico.

Para este trabajo, se tomó muestra de cada tipo de lignina y se llevó a un equipo para hacer pastillas. Una vez realizada la pastilla se utilizó un equipo Spectrum 100 FT-IR Spectrometer de la marca Perkin Elmer (figura 42), y con esto se logró determinar el espectro de infrarrojo.



Figura 42. Spectrum 100 FT-IR Spectrometer de la marca Perkin Elmer.

3.2.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica o AFM es un método en el cual se puede observar la forma de una superficie en tres dimensiones y obtener sus detalles en escala nanométrica, además se puede utilizar para todo tipo de materiales, ya sean duros o suaves, naturales o sintéticos, opacos o conductivos ^[87].

A través de esta técnica se puede monitorear la superficie de la muestra con una punta que se localiza al final de un cantilever. Debido a la fuerza que se produce entre la punta y la muestra, se provoca una deflexión del cantilever, debido al desplazamiento de la punta sobre la muestra y esta deflexión se puede obtener una micrografía de la superficie, mediante un sensor que toma la posición de la punta y posteriormente se transmite a un sistema de cómputo que es el responsable de convertir los datos en imagen ^[88].

3.2.3 Recubrimientos por inmersión

Para la creación de las multicapas se prepararon dos soluciones acuosas de lignina al 1% y 2.5% respectivamente, después de utilizaron portaobjetos de vidrio para depositar la lignina, debido a que no se lograba la adhesión de ésta, se decidió utilizar una solución de quitosano en ácido acético 6 M, con la finalidad de que ayudara a que las cargas de las superficies fueran adecuadas para adherirse.

Se utilizó un equipo de recubrimiento por inmersión (figura 43), en donde se sumergió cada portaobjeto, primero formando una capa de quitosano y posteriormente las capas de lignina, mismas que fueron de 1 a 7 capas, los parámetros para el proceso de recubrimiento se pueden observar en la Tabla 8.

Tabla 8. Parámetros para el proceso de recubrimiento por inmersión.

Parámetros	Velocidad o tiempo
Velocidad de descenso	7 cm/min
Tiempo de sumergido	30 s
Velocidad de ascenso	1 cm/min
Tiempo de secado	1 s



Figura 43. Equipo para proceso de recubrimiento por inmersión.

Estos portaobjetos fueron analizados en un microscopio de fuerza atómica (AFM) y se determinó la superficie de cada una de las muestras, analizando aspectos como la rugosidad de las muestras.

3.3 Caracterización de la interacción carbón-lignina

La caracterización de la interacción entre la lignina y el carbón analizará su impacto en la mejora de las baterías plomo-ácido.

3.3.1 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS)

Para realizar esta prueba el paso inicial es correr un blanco para minimizar el efecto de la reflexión, dispersión y absorción del solvente. Se hace un barrido para encontrar la longitud de onda a la cual se obtiene la mejor intensidad. Para esto se hace pasar una luz monocromática a la longitud de onda requerida y se obtiene la cantidad que es absorbida por la muestra en solución. Después se introduce la solución en celdas de cuarzo y así se logran obtener los espectros ^[89].

La espectroscopía UV-visible puede ser aplicada en numerosas formas, para facilitar el análisis cualitativo y cuantitativo y así ayudar a determinar la estructura y monitorear reacciones. En este proceso las moléculas interactúan con radiación electromagnética, las moléculas la absorben y llegan a un estado de excitación ^[90].

Se prepararon soluciones al 5% de los dos tipos de lignina (lignosulfonato y alcalina, marca Aldrich), diluyendo de 0.001 a 0.00125 moles de lignina (10 g dependiendo del tipo de lignina) en una matraz de aforación de 200 ml.

Se prepararon las mezclas como lo indica la Tabla 9.

Tabla 9. Preparación de muestras para UV-vis.

Muestra	Blanco	1	2	3	4	5
Lignina (ml)	0	20	20	20	20	20
Agua destilada (ml)	20	0	0	0	0	0
Masa de carbón (g)	2.00	0	0.33	0.63	1.25	2.50

Cada una de estas muestras fue mezclada mediante un proceso de agitación y posteriormente se dejó sedimentar por una hora, se tomó muestra, después del proceso de centrifugado se tomaron 5 ml de solución y se filtró utilizando una jeringa y un micro filtro, posteriormente se tomaron 3 ml del filtrado y se le añadieron 50 ml de agua destilada, acidificando con ácido clorhídrico 1 M, hasta un pH de 2, esta muestra se aforó en un matraz de 200 ml, y se transfirieron 5 ml a otro matraz y se aforó a 100 ml.

Ya con las muestras listas se procedió a analizarlas con equipo de espectroscopía de UV-Vis Hach D126000, para dicha acción se colocó la muestra en celdas de cuarzo y se corrió primero el blanco y posteriormente el resto de las muestras, realizando un barrido de la longitud de onda desde 200 a 800 nm, este proceso se repitió para cada tipo de lignina con cada tipo de carbón.

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El principio básico de los microscopios electrónicos de barrido (figura 44) es que los electrones de un campo de emisión son acelerados por la diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, la cual puede variar entre 0.1 keV y 50 keV. Este haz de electrones sale del cañón pasan a un condensador y se enfocan para que lleguen a la muestra mediante unos lentes electromagnéticas y haciendo un barrido sobre esta, cuando llegan a la muestra hay interacciones entre los electrones y los átomos. Al ocurrir estas interacciones los electrones chocan y esto hace que algunos electrones salgan despedidos y a este fenómeno se le llama electrones secundarios, los cuales producen rayos X y es por eso que se tienen dos detectores, uno de rayos X y uno de electrones, y posteriormente ya pueden obtenerse las micrografías ^[91].

Se analizaron seis muestras (láminas de plomo recubiertas), las cuales corresponden a las mezclas de las ligninas (alcalina y lignosulfonato) con los tres tipos de carbón (negro de humo, carbón activado y grafito), para ello se utilizó el equipo NOVA NANOSEM 200 de la marca FEI (figura 45), los parámetros utilizados se pueden observar en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetros utilizados en SEM.

Parámetro	Valor/Especificación
Voltaje	15 kV
Presión	0.5 mbar
Técnica	Inmersión

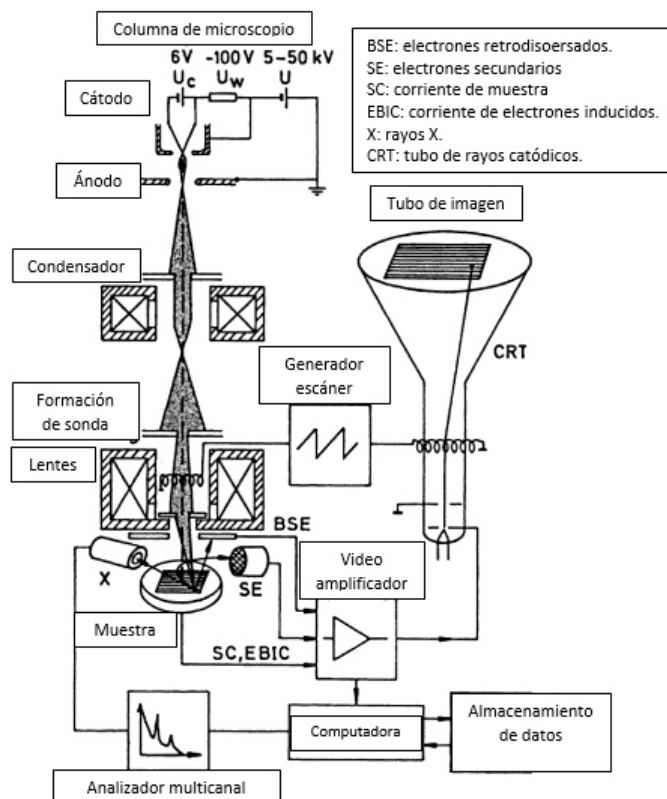


Figura 44. Adaptación del microscopio electrónico de barrido ^[91].



Figura 45. Microscopio electrónico de barrido NOVA NANOSEM 200.

3.3.3 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una técnica muy utilizada para determinar el comportamiento redox de las especies y determinar parámetros termodinámicos. La respuesta se obtiene al graficar la corriente leída al potencial asociado. En esta gráfica se puede observar un pico anódico y uno catódico como se muestra en la figura 46 ^[92, 93].

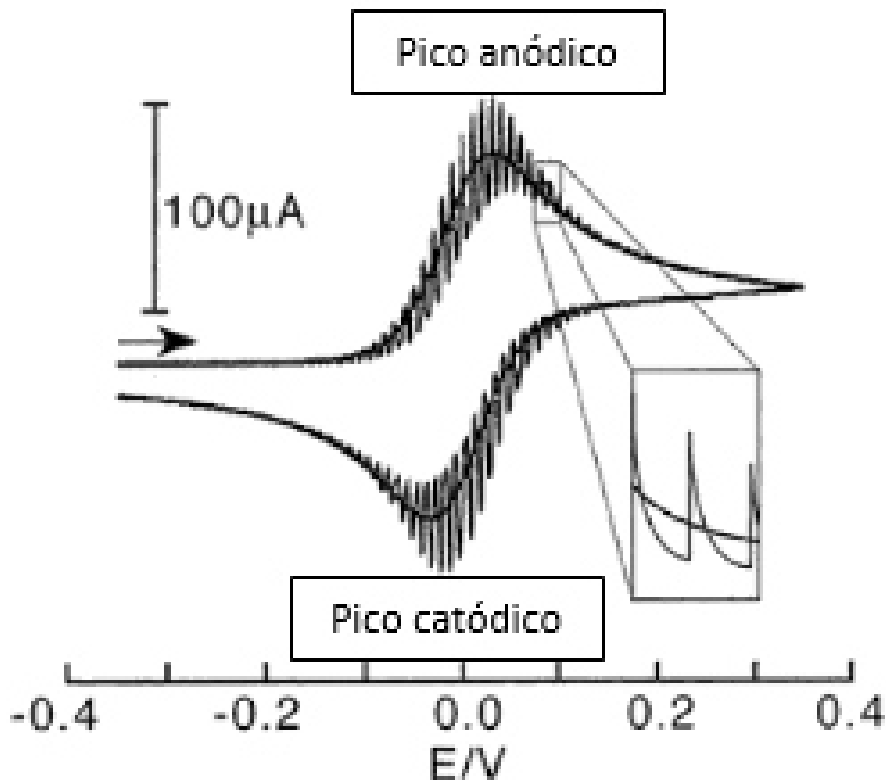


Figura 46. Voltametría cíclica ^[66].

Para la realización de la voltametría cíclica se realizaron unos electrodos de prueba y posteriormente se pulieron para eliminar la posible presencia de un óxido, el siguiente paso fue introducirlo a un ambiente simulado de una batería con ácido sulfúrico y se procedió a realizar la voltametría cíclica con los parámetros que se indican en la Tabla 11.

Tabla 11. Condiciones para la realización de la voltametría cíclica.

Aspecto	Condición o valor
Electrodo de referencia	Hg/HgSO ₄
Barrido de voltaje	De -1.3 V a -0.8 V
Incremento	10 mV

Después de realizada la primer voltametría cíclica, se tomó el electrodo y se introdujo a una solución de lignina por 15 minutos, posteriormente se repitieron todos los pasos pero ahora la solución era una mezcla de lignina con carbón, este procedimiento se realizó para los 2 tipos de lignina y los 3 tipos de carbón.

Dichas soluciones fueron preparadas con 1 g (0.0001 a 0.000125 moles) de lignina y 40 ml de agua destilada, esto para la lignina pura, mientras que para las mezclas se utilizaron entre 0.0001 a 0.000125 moles (1 g) de lignina, 1.2 g de carbón y 40 ml de agua destilada, además se agitó por 5 minutos cada solución para homogenizar.

Capítulo 4

Resultados y discusiones

4.1 Caracterización del carbón

La caracterización de los 3 tipos de carbón es el factor de interés en este trabajo se determinó el tamaño de partícula, área superficial, porosidad, cristalinidad y las interacciones en las moléculas de carbón, con lo que se puede comprobar el tipo de carbón del que se trata.

4.1.1 Tamaño de partícula

Al analizar las muestras en el equipo Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950, se obtuvieron como resultado la distribución del tamaño de partícula de los tres tipos de carbón, como se muestra en las figuras 47, 48 y 49:

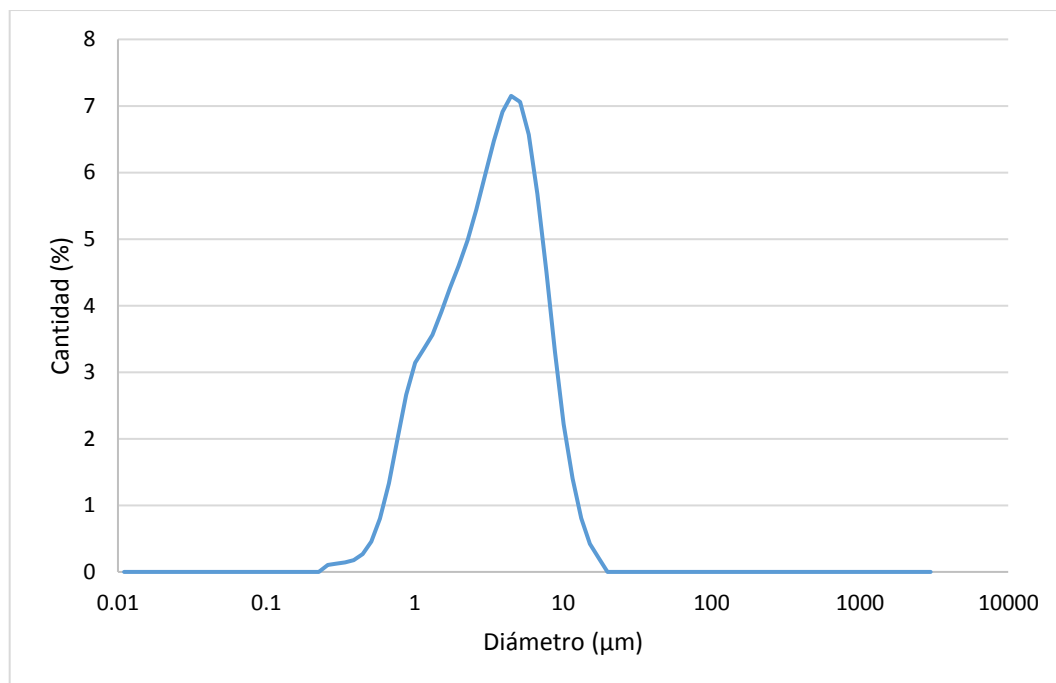


Figura 47. Distribución de tamaño de partícula del negro de humo.

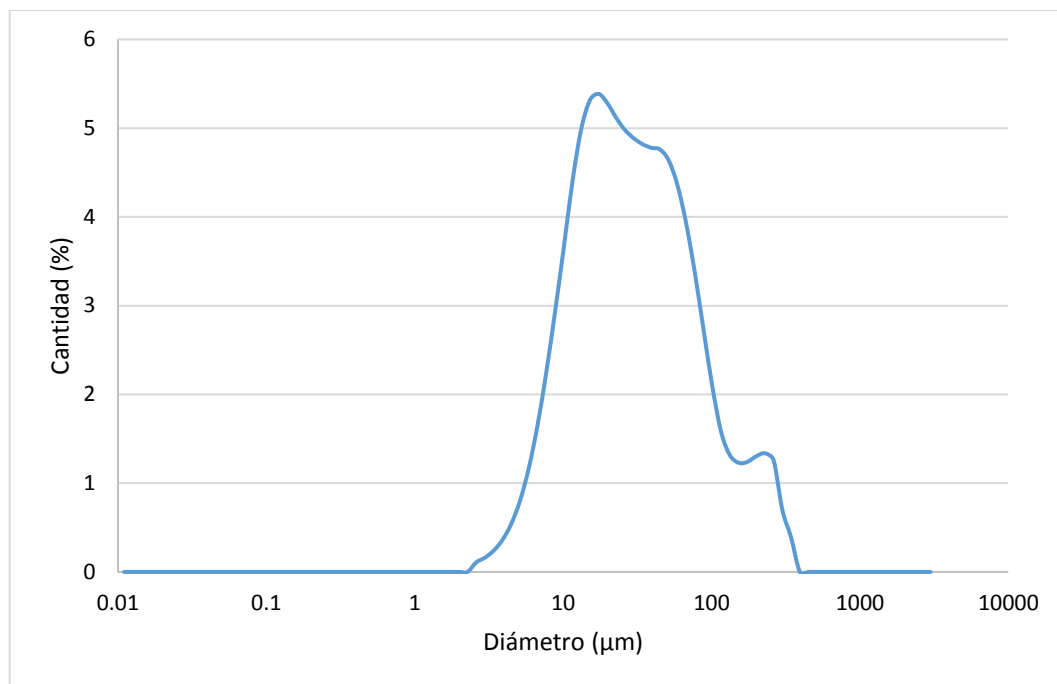


Figura 48. Distribución de tamaño de partícula del carbón activado.

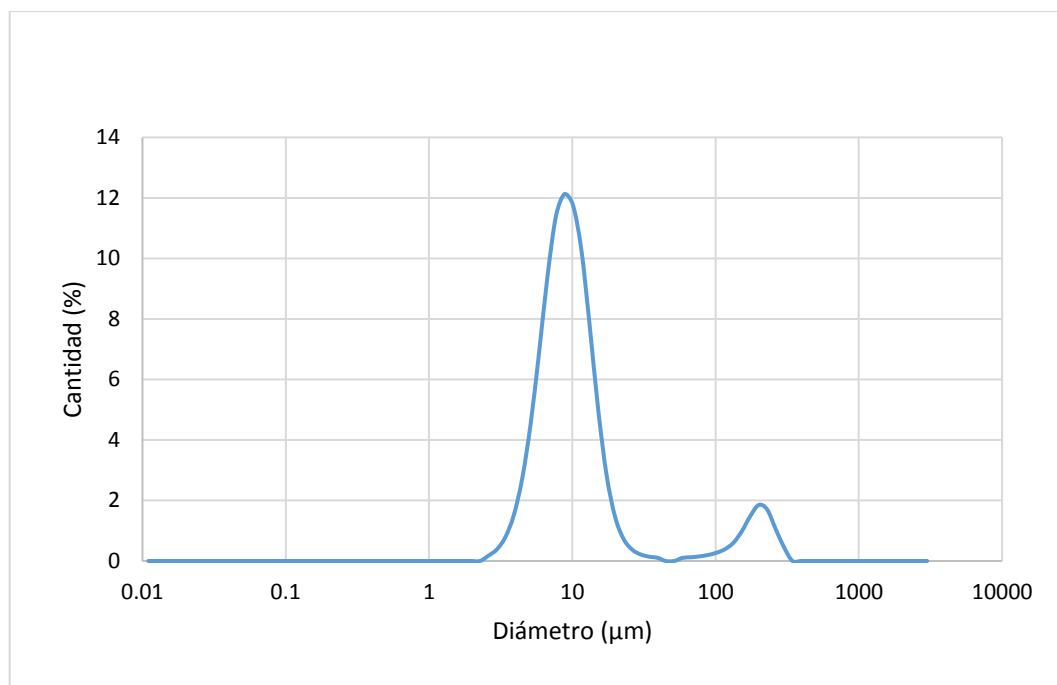


Figura 49. Distribución de tamaño de partícula del grafito.

De esta manera se puede observar que el negro de humo tiene tamaños de partículas de 3 µm y una distribución que varía entre 0.2 y 20 µm, el grafito tiene cerca de un 90% de sus partículas que caen en los tamaños de 2.6 a 34 µm, pero tiene una pequeña cantidad que oscilan entre 100 y 350 µm, mientras que presenta un intervalo de 2.6 a 400 µm, para ello también se obtuvieron los valores en los 3 sectores que nos representan la distribución en cada muestra, tal y como se puede observar en la Tabla 12.

Tabla 12. Distribución del tamaño de partícula al 10%, 50% y 90%.

Muestra	Diámetro al 10% (µm)	Diámetro al 50% (µm)	Diámetro al 90% (µm)
Negro de humo	0.953	3.151	7.326
Carbón activado	8.736	26.618	104.503
Grafito	5.105	8.821	24.643

En base a los datos obtenidos en las gráficas de tamaño de partícula, nos indica que el negro de humo es el que presenta un menor tamaño, debido a que es carbón elemental en partículas muy finas.

4.1.2 Número de Yodo

Para la determinación de número de yodo realizó el procedimiento descrito en la sección de experimentación, para determinar la cantidad adsorbida se utilizó la siguiente ecuación:

$$Adsorción = \frac{(A-B)*f*126.9*concentraciónS_2O_3^{2-}*2.5}{Peso\ de\ muestra,\ g} \quad (11)$$

Donde:

A es el volumen gastado del tiosulfato 0.01 M para titular la solución Yodo/Yoduro de potasio 0.01 M.

B es el volumen gastado de tiosulfato 0.01 M para titular la muestra.

f es el factor de corrección, y se puede obtener mediante la siguiente ecuación:

$$f = \frac{\text{volumen titulado de la solución de yodo } 0.01 \text{ M, ml}}{\text{consumo de tiosulfato, ml}} \quad (12)$$

De manera que se pudo determinar la adsorción de cada una de las muestras requeridas, por lo que estos resultados se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Resultados de prueba de número de yodo.

Muestra	Adsorción de yodo promedio (mg yodo/g de muestra)
Negro de humo	46.26
Carbón activado	627.60
Grafito	34.78

Esta prueba es especial para carbón activado, pero nos es útil para tener una idea del valor del negro de humo y del grafito, lo anterior cuando no se cuenta con los recursos necesarios para realizar un estudio de área superficial en BET.

Estos resultados nos confirman que el área superficial del carbón activado es superior a la de los otros 2 materiales y también se puede saber que el negro de humo tiene un área superficial ligeramente mayor que el grafito.

4.1.3 Área superficial y distribución de poros

Se analizaron las muestras utilizando el equipo NOVAtouch Surface area & pore size analyzer de Quantachrome Instruments, de tal manera que los resultados obtenidos para área superficial confirmó los resultados obtenidos por el número de yodo, determinando el orden de mayor a menor área. Estos se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Resultados de prueba de área superficial BET.

Muestra	Área superficial (m²/g)
Negro de humo	10.67
Carbón activado	522.15
Grafito	7.15

La variación en los valores obtenidos en el área superficial BET con respecto a los de número de yodo se pueden atribuir a que la prueba de número de yodo no es exacta y que el procedimiento utilizado es válido para carbón activado, pero se decidió utilizarlo también para el negro de humo y el grafito conocer dicho valor.

Graficando los datos obtenidos, se observa una correlación entre ambas pruebas para otras especies, ya que en el trabajo de Mianowski et al ^[81] se concluyó que para carbón activado el número de yodo es aproximadamente igual al área superficial, los resultados obtenidos se muestran en la figura 50.

Mientras que para la determinación de la distribución de poros, se realizó una grafico de volumen de poro contra radio de poro, lo que ayuda a conocer el radio de poro que presenta mayor volumen y por consiguiente el que está presente en la muestra, como se puede distinguir en las figuras 51, 52 y 53.

Como era de esperarse el carbón activado tiene un volumen de poro muy elevado, más de 60 veces por encima que el volumen de poro del negro de humo y del grafito, debido a sus características intrínsecas.

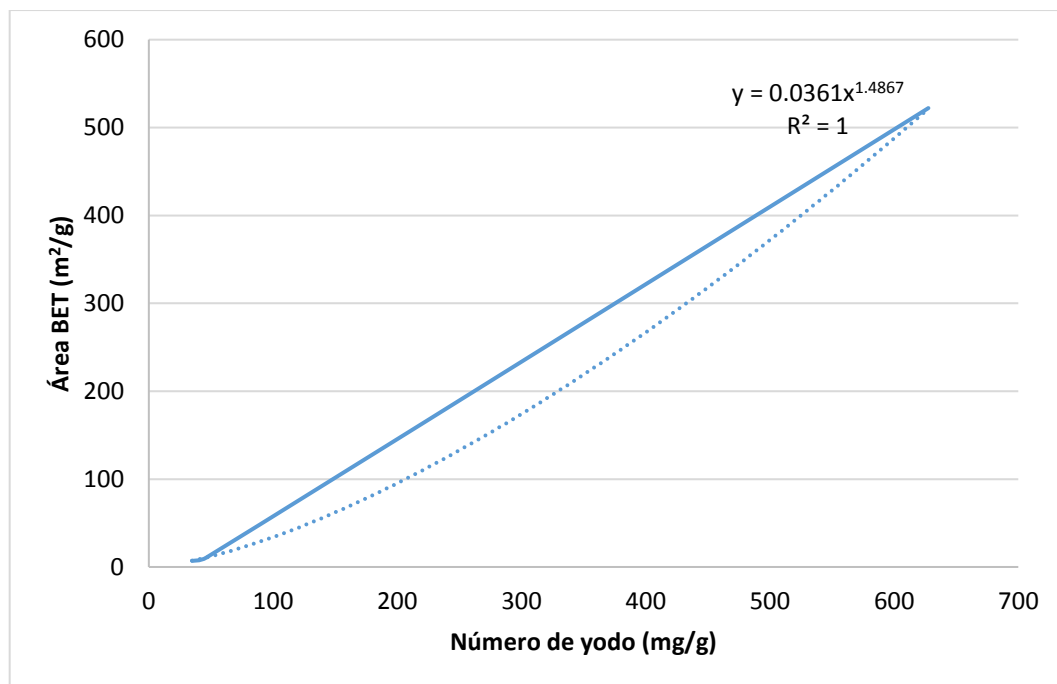


Figura 50. Correlación entre Área superficial BET y Número de yodo.

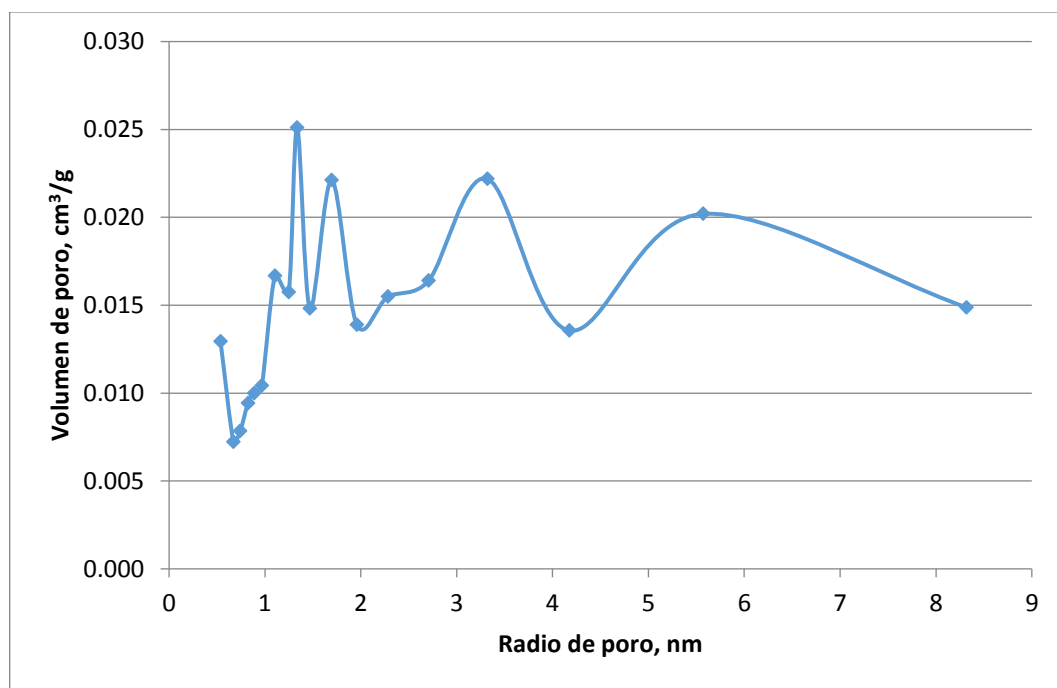


Figura 51. Radio de poro vs volumen de poro en negro de humo.

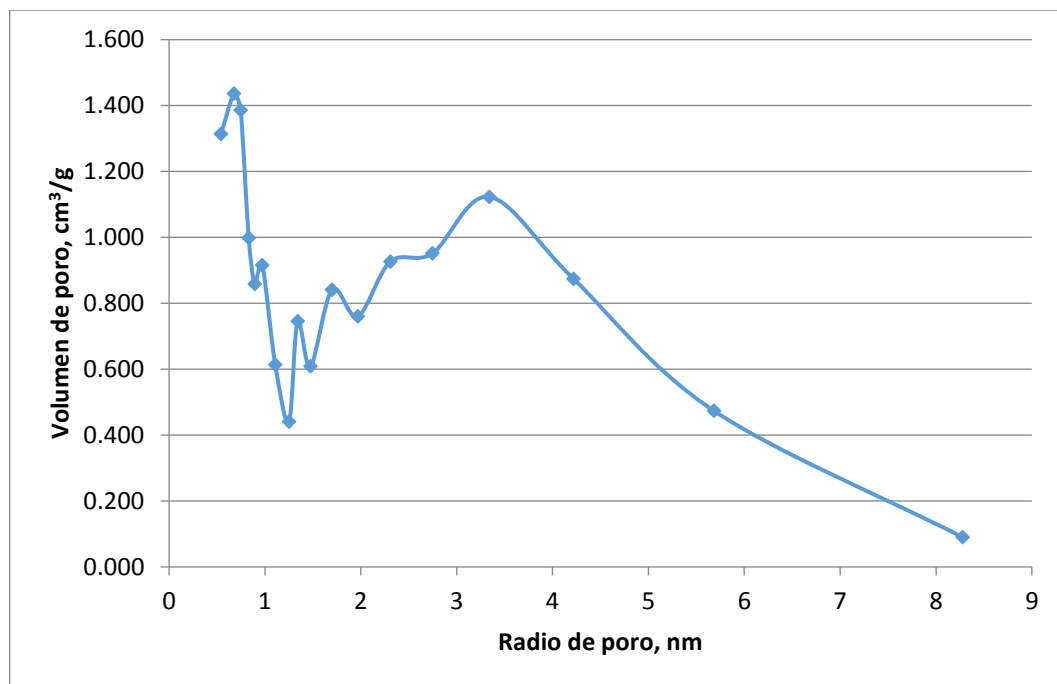


Figura 52. Radio de poro vs volumen de poro en carbón activado.

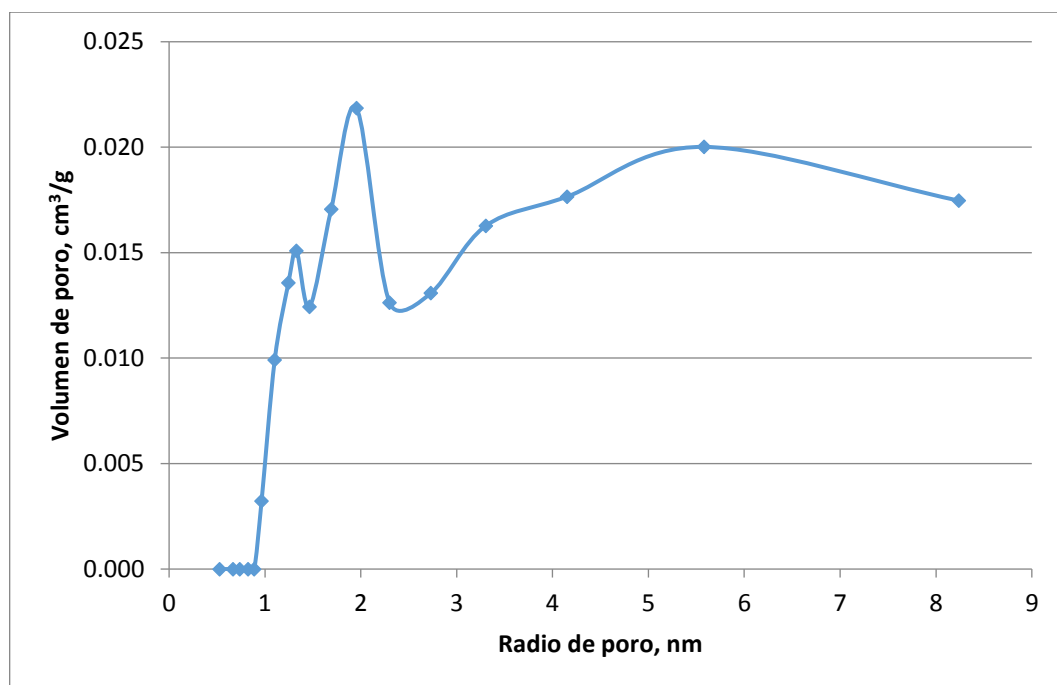


Figura 53. Radio de poro vs volumen de poro en grafito.

Para el carbón activado se puede observar que se presenta una gran cantidad de poros de radio pequeño de 1 a 4 nm, mientras que los otros dos carbones tienen una cantidad muy parecida de poros de entre 1.5 y 8 nm, pero están presentes en cantidades muy pequeñas en comparación con el carbón activado.

4.1.4 Difracción de rayos X

Los difractogramas de cada uno de los carbonos se pueden observar en las figuras 54, 55 y 56, obtenidos por el difractómetro de polvos PANalytical X'Pert³ Powder.

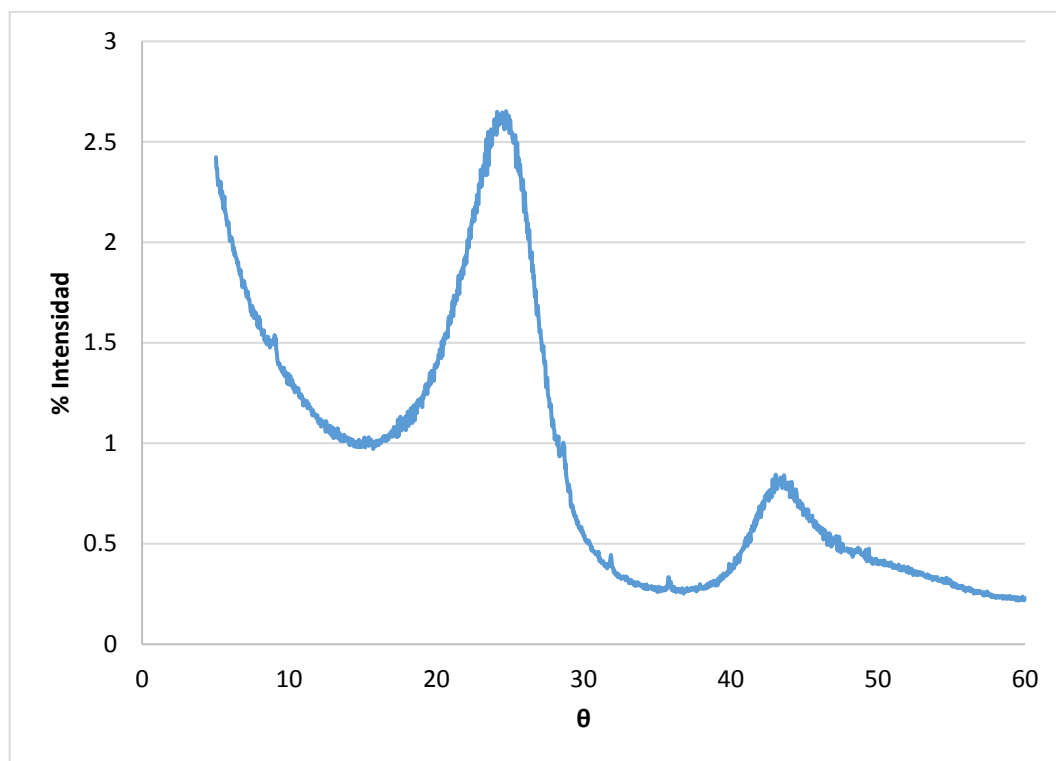


Figura 54. Difracción de rayos X en negro de humo.

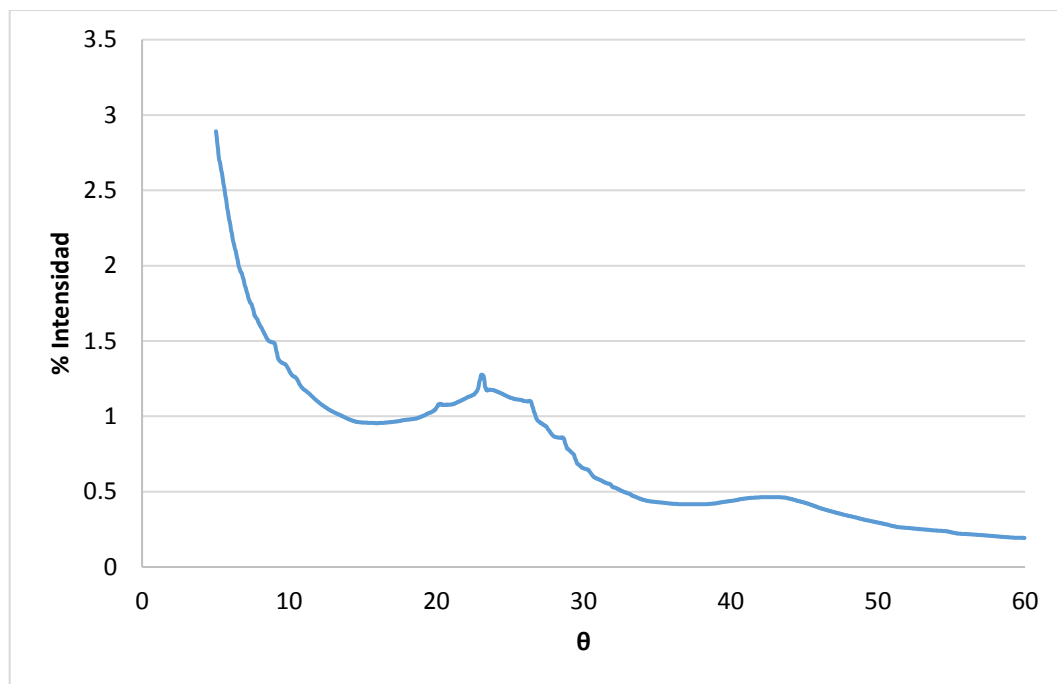


Figura 55. Difracción de rayos X en carbón activado.

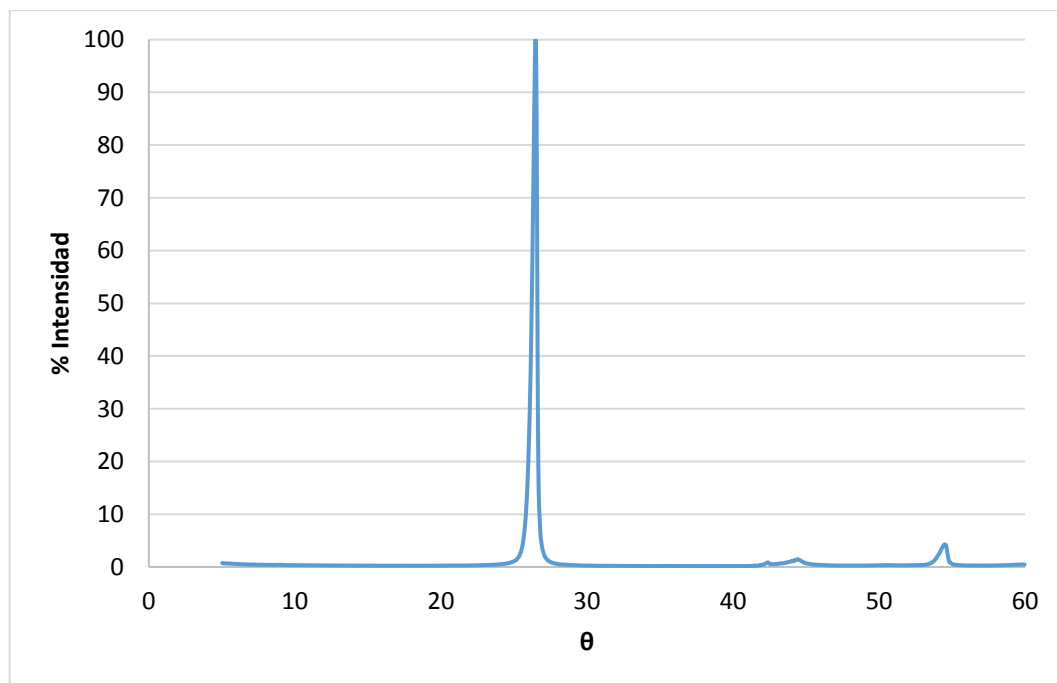


Figura 56. Difracción de rayos X en grafito.

En este análisis lo importante es conocer la intensidad de difracción en cada ángulo, lo que significa que si tiene picos bien definidos entonces se puede decir que es un material cristalino, de tal manera que se comprueba que el grafito es el más cristalino, seguido un poco por el negro de humo, mientras que el carbón activado es totalmente amorfo (figura 57).

Para el negro de humo se pueden observar los picos no tan definidos como en el grafito, pero están presentes, esto es consecuente a los patrones de difracción de rayos X para el negro de humo están compuestos por (001) en reflexiones tridimensionales y (hk) en bidimensionales. Este perfil de difracción indica la presencia de la estructura unitaria de capas gráficas ^[94], por ello se pueden observar los picos del negro de humo, debido a que tiene alguna presencia de capas gráficas.

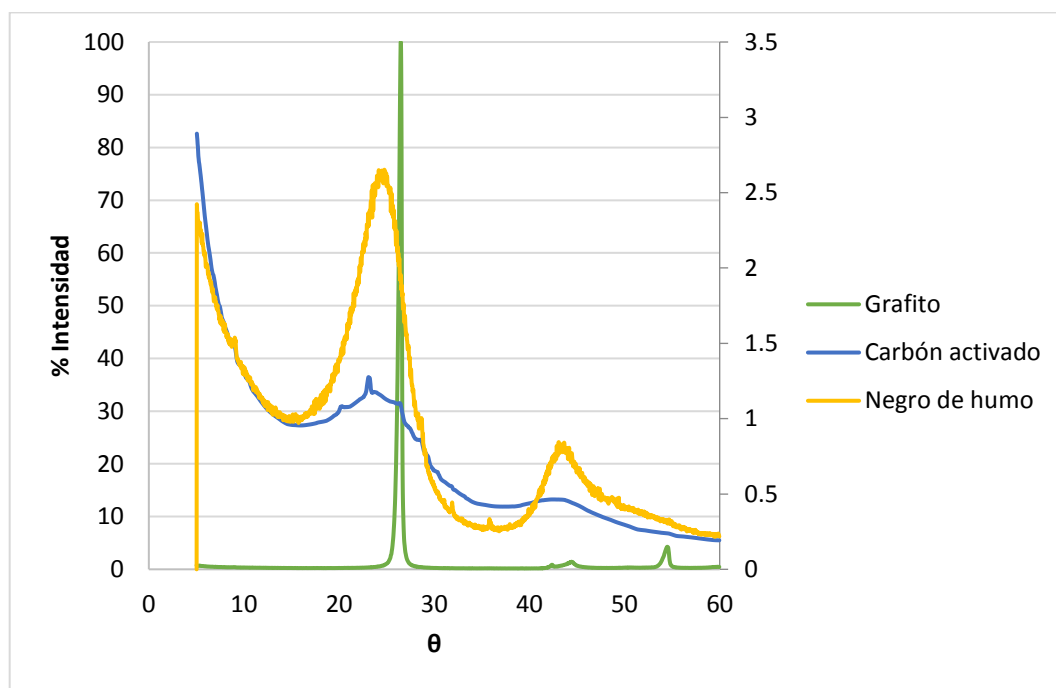


Figura 57. Difracción de rayos X comparación.

4.1.5 Espectroscopía RAMAN

Al analizar las muestras en el equipo Thermo Scientific DXR Raman Microscope se obtuvieron los siguientes espectros de número de onda contra intensidad Raman (figura 58), donde se pueden observar los picos G (pico gráfico y está presente en todos los carbones) y D (representa las distorsión de la estructura del carbón, por vibración o desplazamiento).

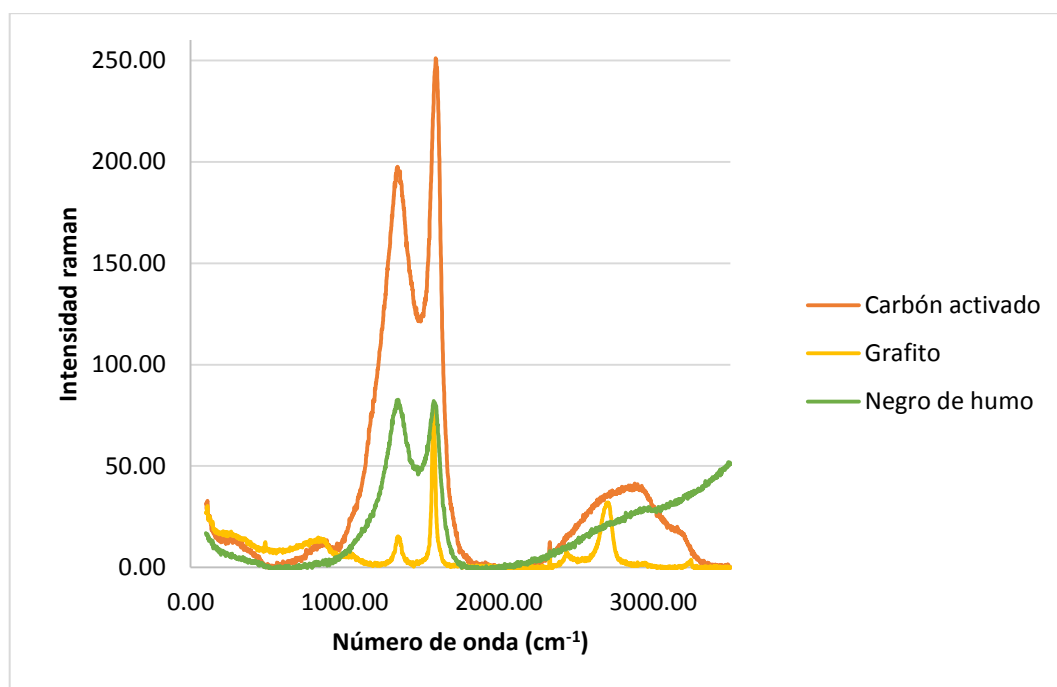


Figura 58. Espectro Raman comparación.

El pico D es el que se encuentra aproximadamente 1355 cm^{-1} , mientras que el pico G es el de 1600 cm^{-1} , la intensidad del pico D es inversamente proporcional al tamaño del cristal, como lo reportaron Tuinstra y Koenig, pero en nuestro trabajo la utilidad principal es conocer su estructura, ya que el pico D representa las distorsión de la estructura del carbón, la cual corresponde a la vibración y el desplazamiento, por lo tanto si el pico es muy grande entonces se está distorsionando, el grafito tiene una señal muy pequeña debido a que su hibridación sp^2 no permite la distorsión, pero el negro de humo y el carbón

activado presentan una mezcla de hibridación sp^2 y sp^3 , motivo por el cual se distorsionan y entonces se tiene una mayor señal en el espectro Raman.

Por su parte el pico G es el pico gráfico y está presente en todos los carbones, entonces no es de gran utilidad para determinar el tipo de carbón que se está analizando, aunque es de gran importancia para cuando se desconoce totalmente la muestra, nos proporciona la idea de que se trata de un carbón, además se obtuvo una relación entre este pico y el área superficial obtenido en BET, la cual nos indica que a mayor área superficial el pico G presenta una mayor intensidad como se puede observar en la figura 59.

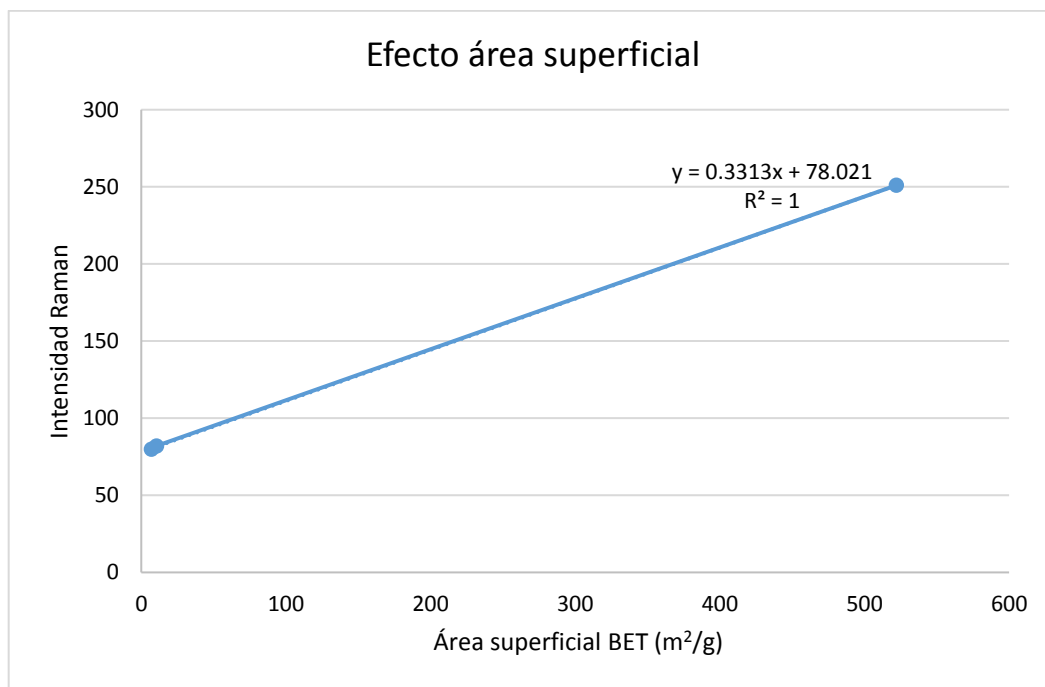


Figura 59. Relación entre el área superficial BET y la intensidad del pico G de Raman.

Donde:

y es la intensidad del pico G de Raman

x es el área superficial BET

Por otra parte se presenta un pico aproximadamente entre los 2700 y 2900 cm^{-1} , el cual da información muy valiosa sobre la amorfización o el desorden del material, ya que materiales desordenados producen bandas mal definidas ^[95], lo cual se puede comprobar con los resultados de difracción de rayos X y espectro Raman donde ambos coinciden que el grafito es un material ordenado ya que tiene un pico bien definido en Raman, mientras que el negro de humo y el carbón activado no presentan este pico definido.

Finalmente se obtuvo una correlación entre los resultados que arroja la difracción de rayos X y la espectroscopía de Raman, en donde el pico D es el que tiene una relación con la intensidad de la difracción, a medida que la intensidad pico D disminuye la intensidad de la difracción es mayor, como se observa en la figura 60.

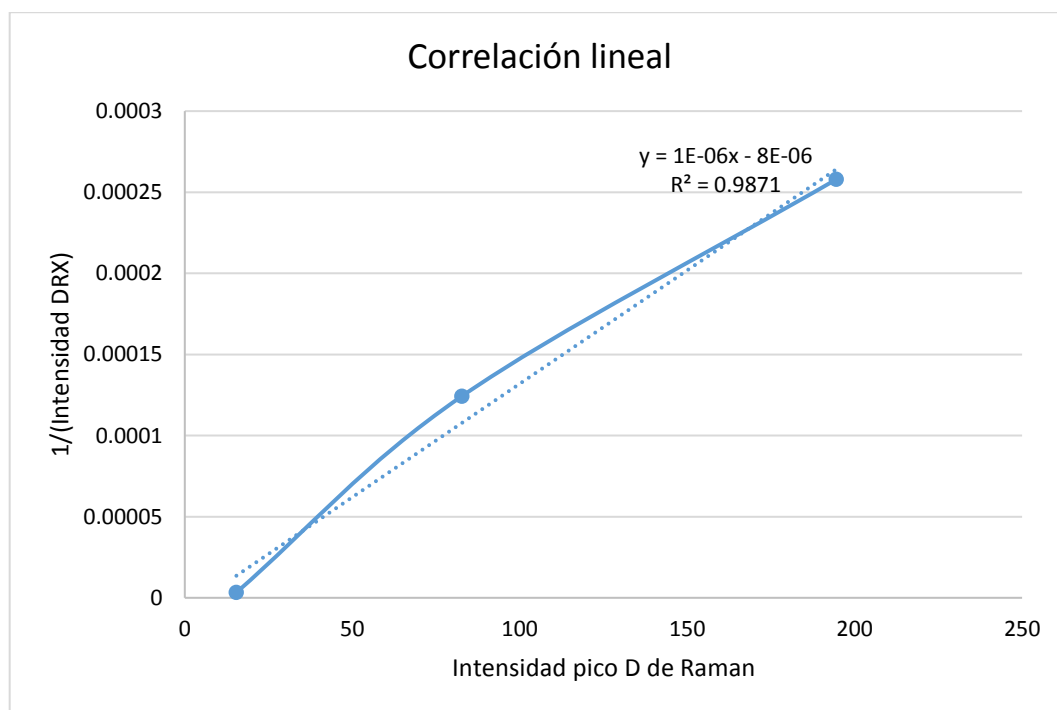


Figura 60. Correlación Raman y Difracción de Rayos X.

Donde:

y es el inverso de la intensidad en difracción de rayos X

x es la intensidad del pico D de Raman

4.2 Caracterización de ligninas

Se realizó una espectroscopía infrarroja, para poder determinar los grupos funcionales presentes en los 2 tipos de ligninas y si presentaban diferencias entre sí. También fue realizado un análisis con microscopio de fuerza atómica, para observar la superficie de los sistemas multicapas creados con ligninas.

4.2.1 Espectroscopía infrarroja

Se utilizó la espectroscopía infrarroja para determinar los enlaces presentes en los dos tipos de ligninas a utilizar, de tal manera que los espectros infrarrojos fueron los siguientes (figuras 61 y 62):

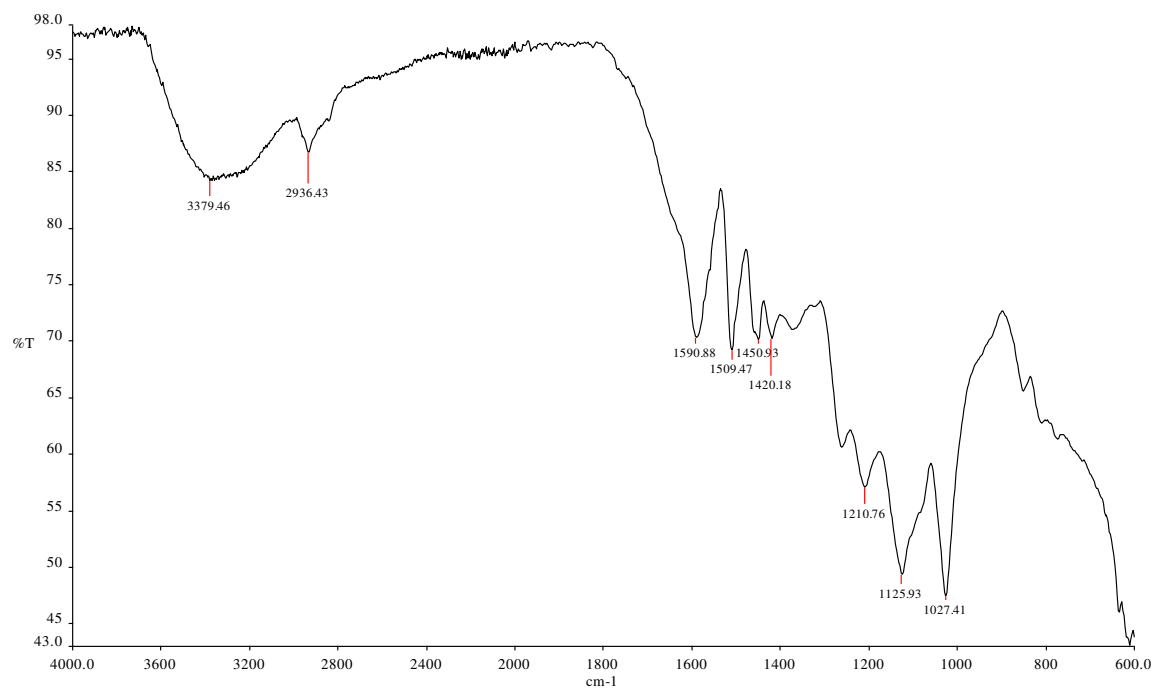


Figura 61. Espectro infrarrojo de lignina alcalina.

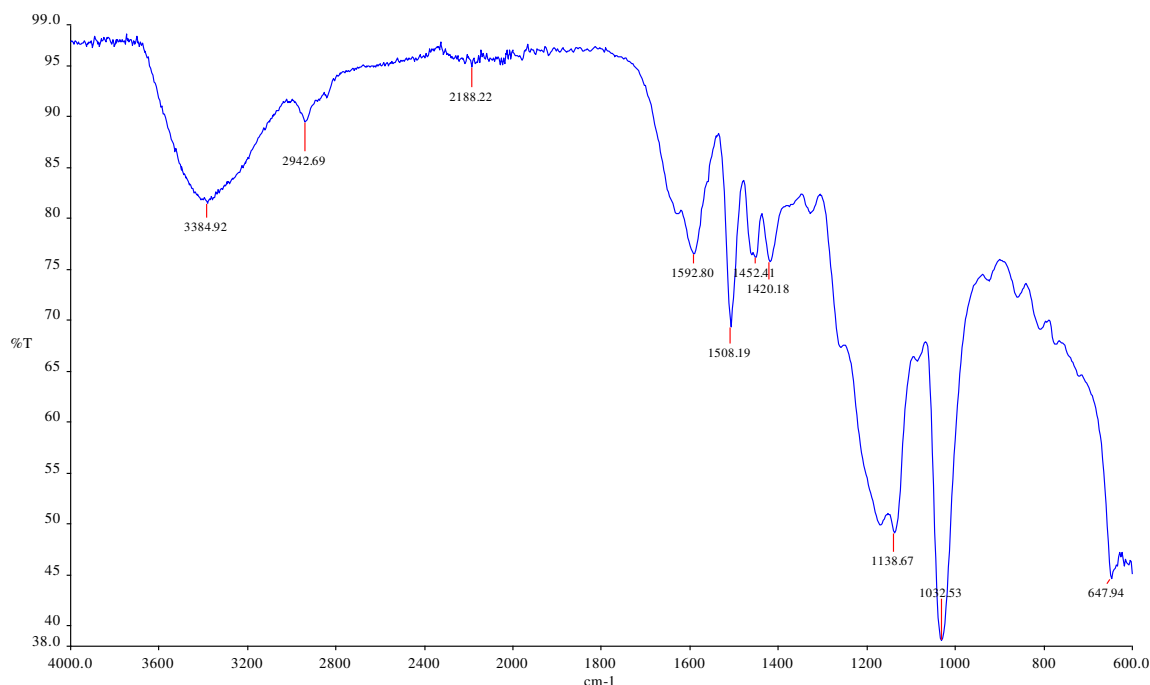


Figura 62. Espectro infrarrojo de lignosulfonato.

En ambos casos podemos observar una banda ancha en aproximadamente 3400 cm^{-1} , lo que nos refiere a la presencia del enlace O-H, en seguida se puede observar un alargamiento en 2950 cm^{-1} que indica la presencia del enlace C-H, en 1600 podemos observar otra señal que corresponde al esqueleto aromático, además se pueden observar tres picos entre 1500 y 1400 que son vibraciones que se pueden asociar al siringil y al guayacil que son componentes de las ligninas, los picos entre 1250 y 1100 son el resultado de vibración del enlace C-O, ya sea del grupo carbonilo (1210 cm^{-1}) en o del éter (1120 cm^{-1}), para las dos lignina se tiene el enlace C-C de guayacil en 1027 a 1032 y para el lignosulfonato se tiene la presencia del azufre en 650 , como vestigios del proceso de producción.

4.2.2 Microscopía de Fuerza Atómica

Se lograron realizar los sistemas multicapas con el equipo de recubrimiento por inmersión como se puede observar en la figura 63.



Figura 63. Primera capa de lignina al 1% en portaobjetos de vidrio.

Debido a que la lignina no presentaba adherencia con la superficie del vidrio se decidió utilizar una capa previa de solución de quitosano, el motivo es que la lignina y el vidrio presentan superficies con cargas negativas y entonces se repelen y al utilizar una sustancia con carga positiva como el quitosano se logra la formación de las multicapas.

Las muestras se analizaron en un microscopio de fuerza atómica y se obtuvieron las siguientes figuras 64, 65, 66, y 67 de la rugosidad de la superficie, en donde se puede observar que se depositó homogéneamente y se obtienen menos rugosas cuando se tiene mayor cantidad de capas de lignina.

Las figuras 68, 69, 70 y 71 se pueden observar en 3D, lo que nos permite una mejor visualización de la superficie y se comprueba que a mayor cantidad de capas la rugosidad es menor y se deposita de mejor manera.

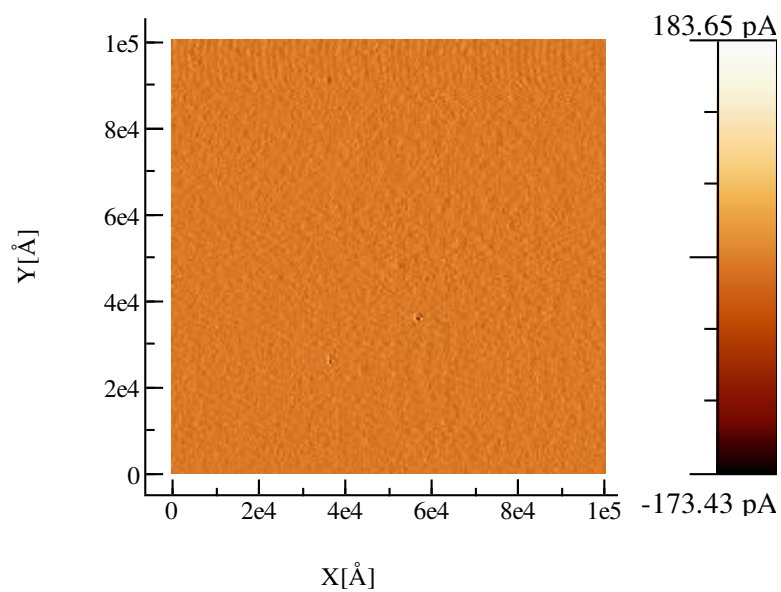


Figura 64. Superficie con una capa de lignina al 1%.

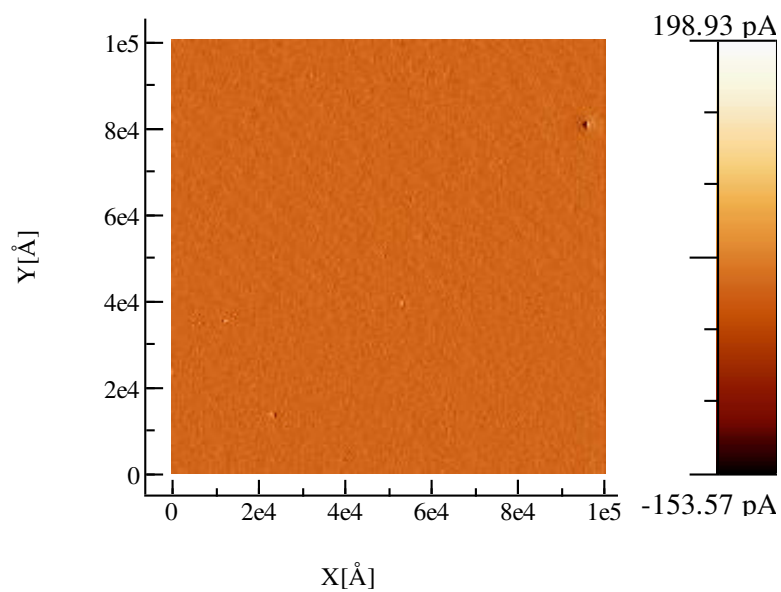


Figura 65. Superficie con una capa de lignina al 2.5%.

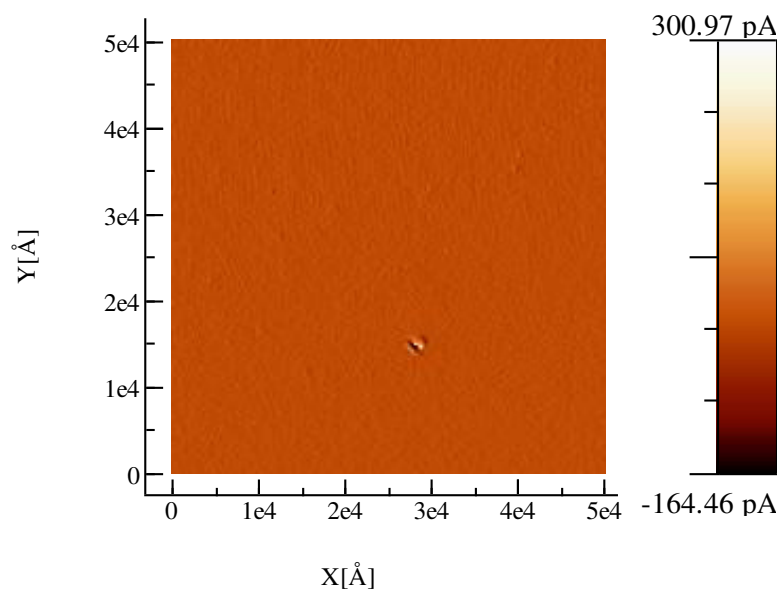


Figura 66. Superficie con siete capas de lignina al 1%.

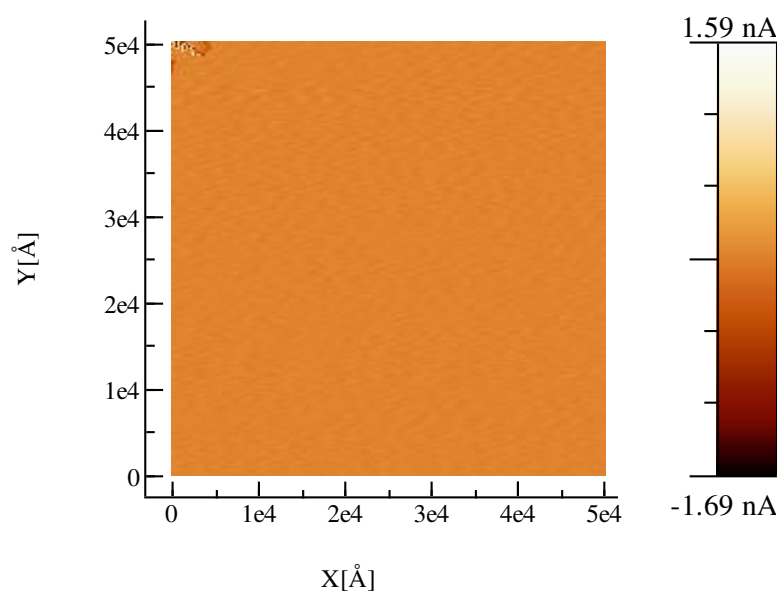


Figura 67. Superficie con siete capas de lignina al 2.5%.

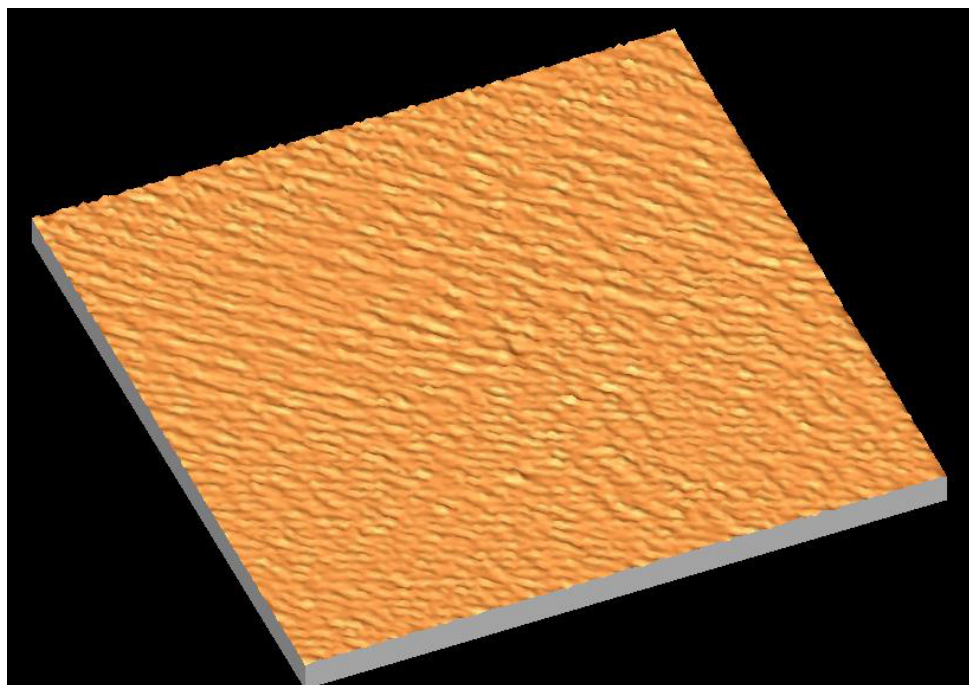


Figura 68. Superficie con una capa de lignina al 1% (3D).

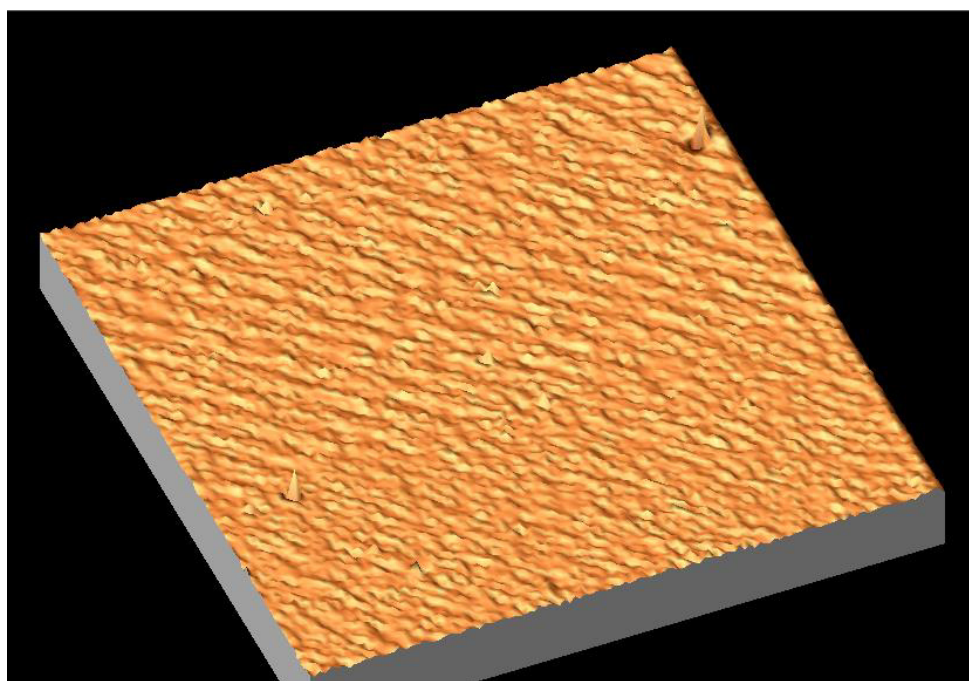


Figura 69. Superficie con una capa de lignina al 2.5% (3D).

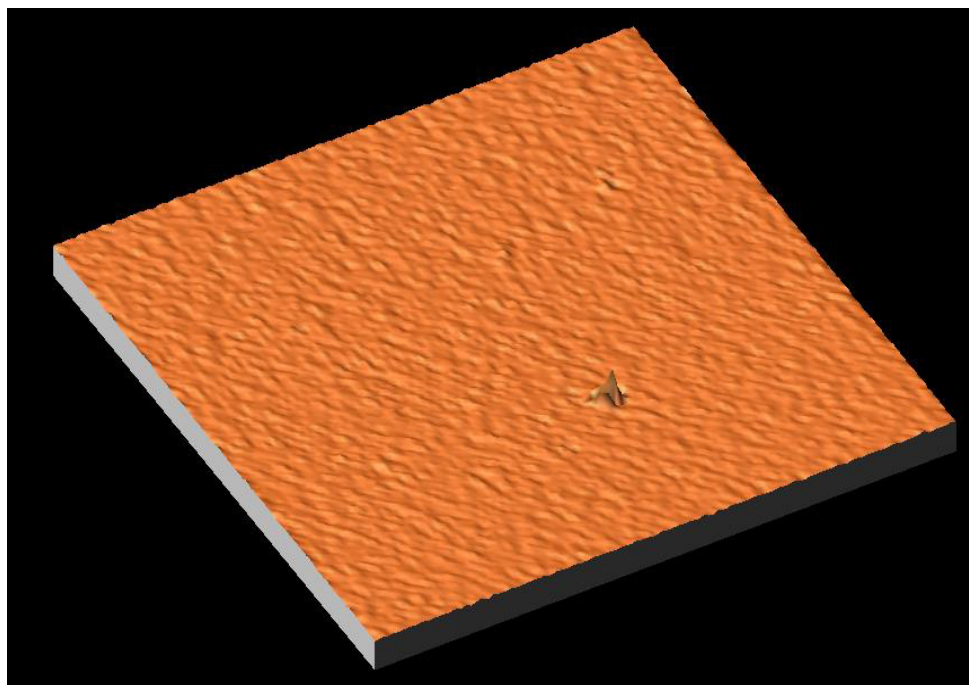


Figura 70. Superficie con siete capas de lignina al 1% (3D).

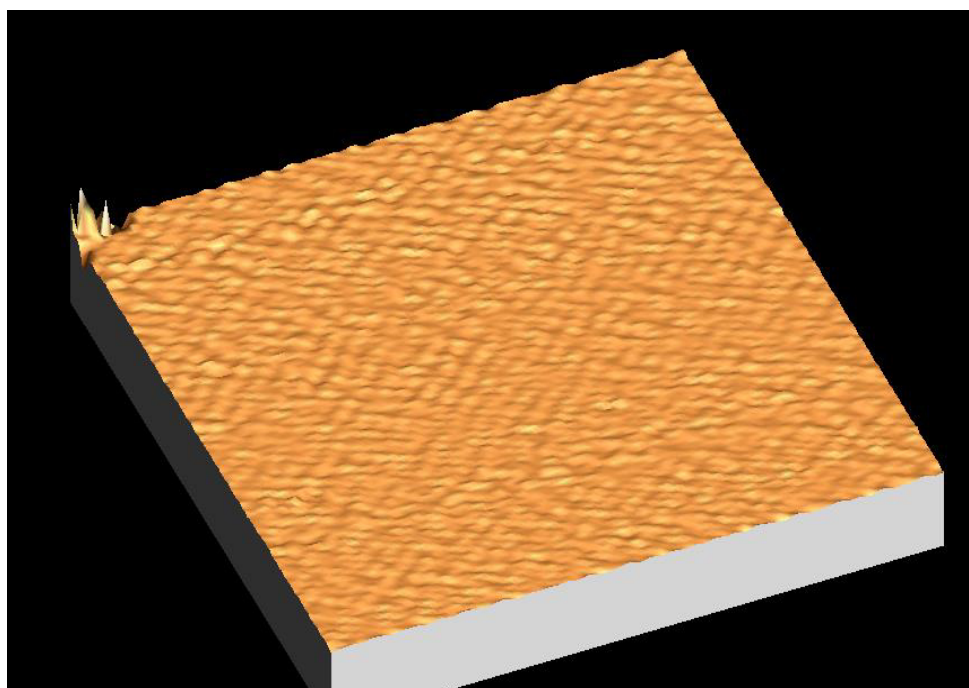


Figura 71. Superficie con siete capas de lignina al 2.5% (3D).

4.3 Interacción carbón-lignina

El estudio de la interacción entre el carbón y la lignina es de gran importancia, debido a que con la mejor combinación de estas dos sustancias, se pueden obtener los mejores resultados para nuestro estudio de la optimización de los expansores utilizados en el electrodo negativo de la batería plomo-ácido, ya que nos pueden ayudar a que las reacciones se lleven a cabo con mayor facilidad, logrando así que el ciclo de vida de la batería sea mayor.

4.3.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible

Los resultados de los análisis por espectroscopía UV-Vis, de las mezclas de las diversas ligninas con negro de humo se muestran en las figuras 72 y 73.

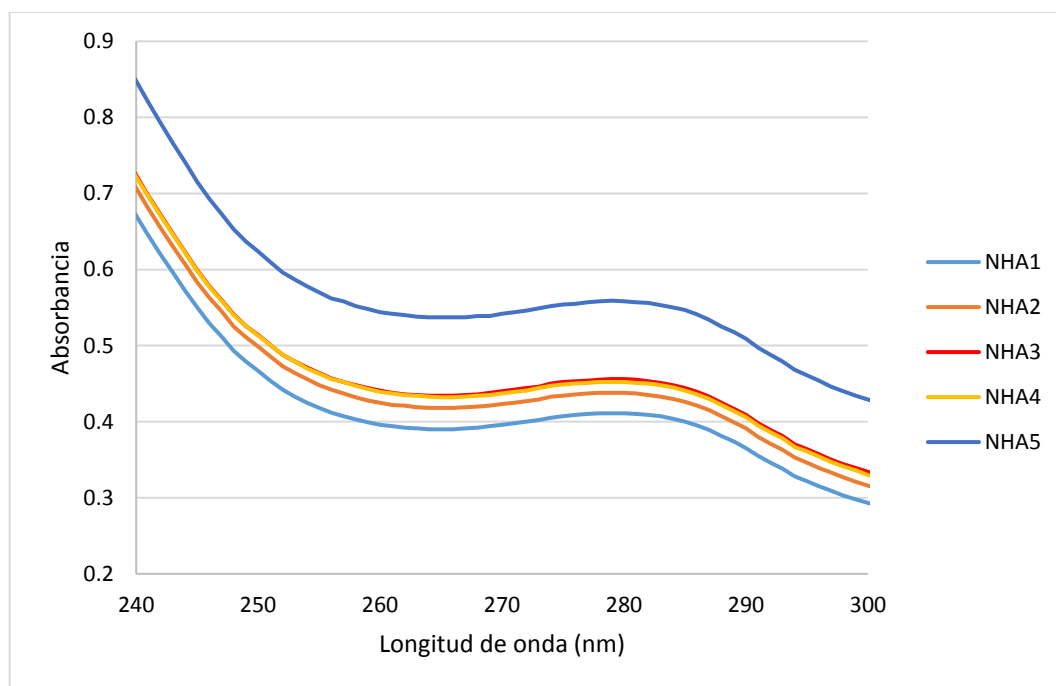


Figura 72. Espectro UV-Vis de negro de humo con lignina alcalina.

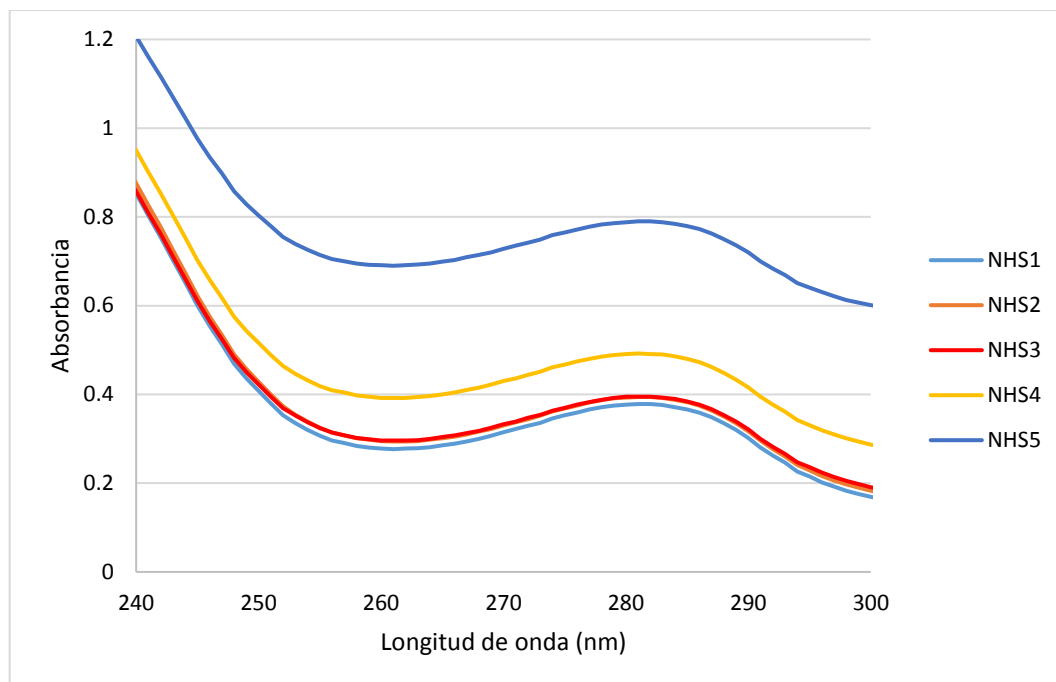


Figura 73. Espectro UV-Vis de negro de humo con lignosulfonato.

En el negro de humo se observa que para ambos casos de ligninas su absorbancia se incrementa, debido a que el negro de humo son partículas muy finas, lo cual nos hace referencia a que el filtrado no se logró realizar de la mejor manera y no se pudo retirar todo el negro de humo, de manera contraria en el carbón activado sí se observa que se logró cumplir con el objetivo, debido a que a mayor cantidad de carbón mezclado, menor es la absorbancia en el UV-Vis, como se puede apreciar en las figuras 74 y 75.

También se realizó un espectro para comparar el efecto de ambas ligninas, como se puede observar en la figura 76.

En el espectro del carbón activado con los 2 tipos de lignina, se puede observar que con el lignosulfonato se obtienen mayores absorbancias UV-Vis que con la lignina alcalina, lo que nos puede expresar que la lignina alcalina es más afín al carbón activado, motivo el cual es retirada cuando se lleva a cabo el proceso de filtrado y no se refleja en el espectro ultravioleta.

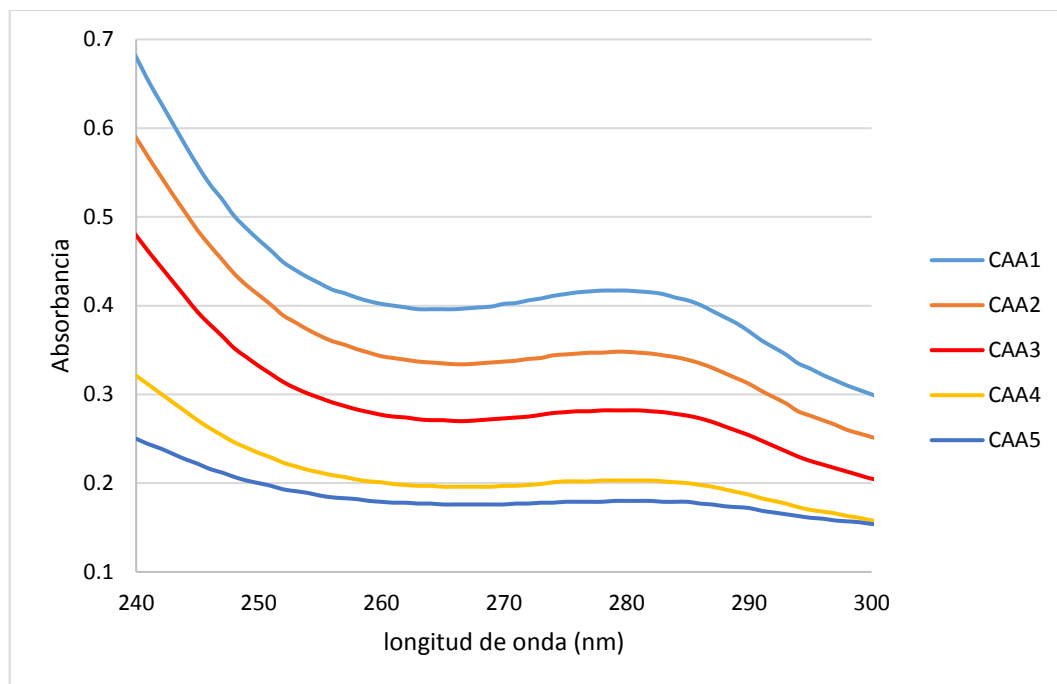


Figura 74. Espectro UV-Vis de carbón activado con lignina alcalina.

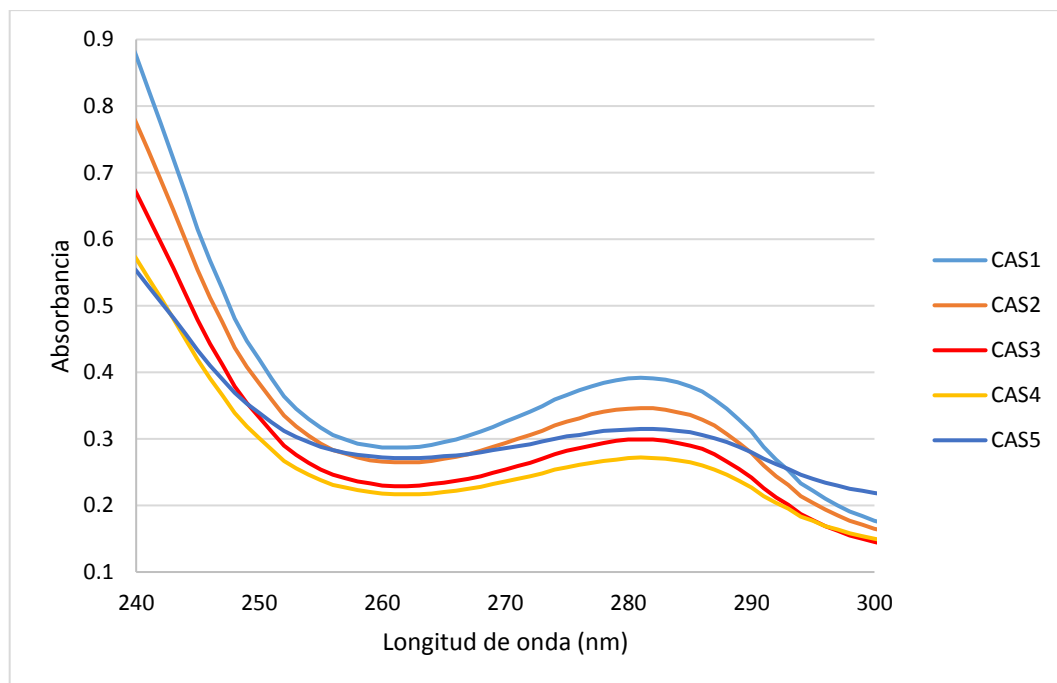


Figura 75. Espectro UV-Vis de carbón activado con lignosulfonato.

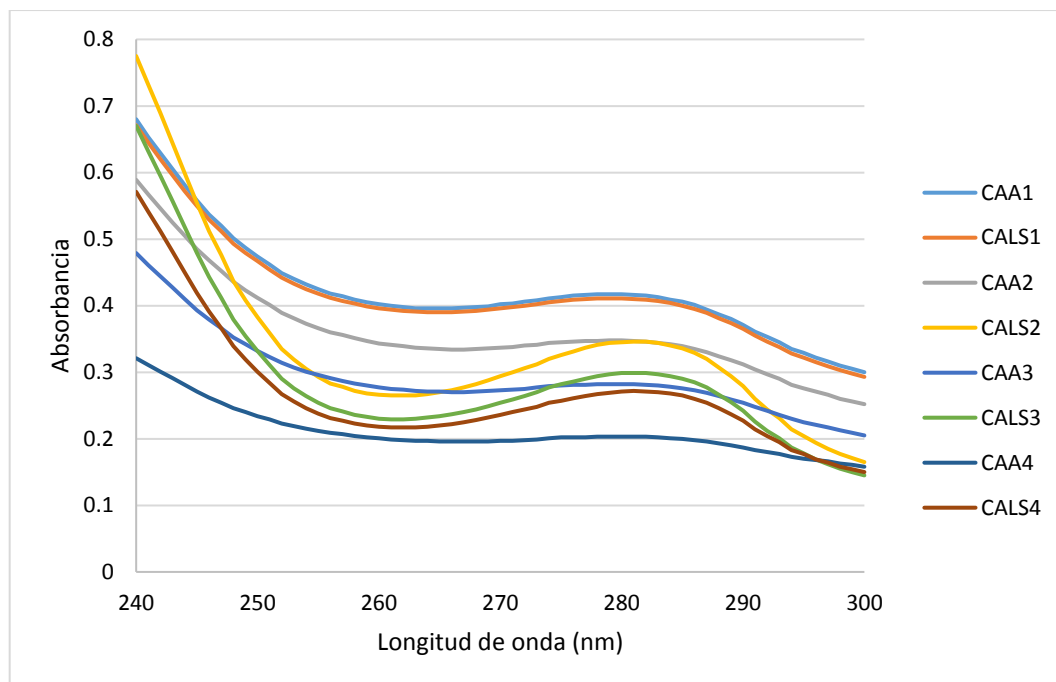


Figura 76. Espectro UV-Vis de carbón activado con las 2 ligninas.

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido

Utilizando el microscopio electrónico de barrido se obtuvieron imágenes de la superficie de la laminilla de plomo en contacto con mezclas de lignina alcalina o lignosulfonato con negro de humo, carbón activado o grafito.

En el caso de la lignina alcalina mezclada con los tres tipos de carbón se observa que se presenta mayor homogeneidad cuando el negro de humo es el que se deposita sobre la superficie (figuras 77, 78 y 79).

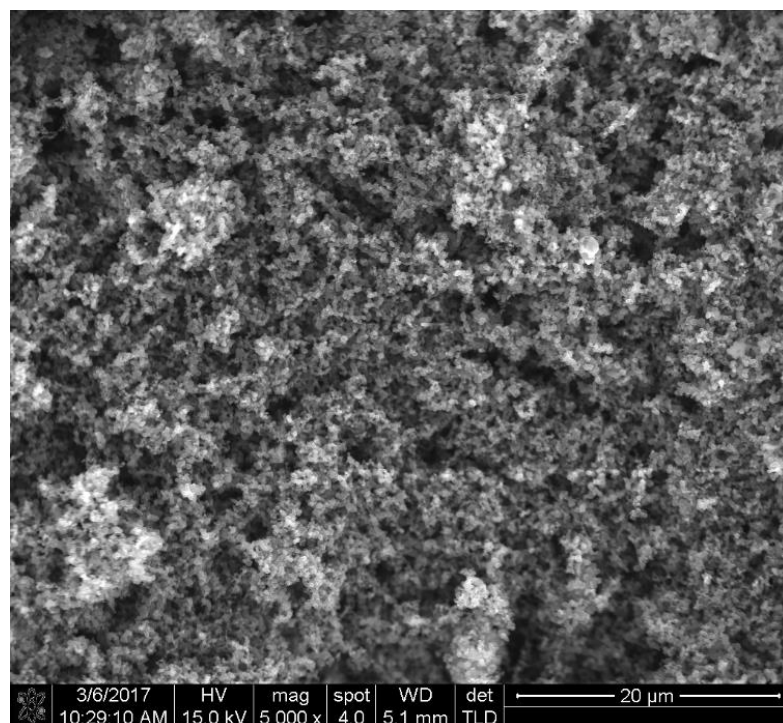


Figura 77. SEM a 20000x de lignina alcalina y negro de humo.

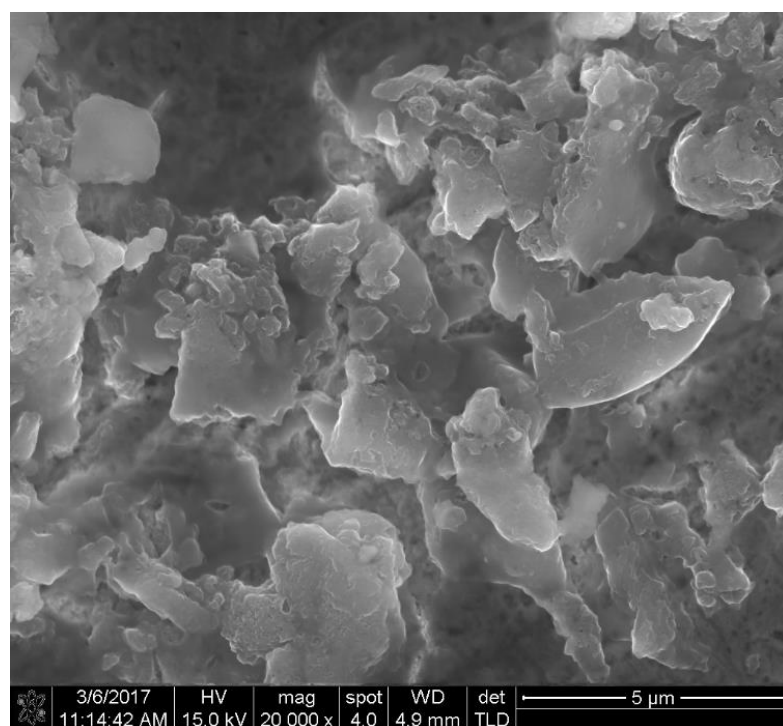


Figura 78. SEM a 20000x de lignina alcalina y carbón activado.

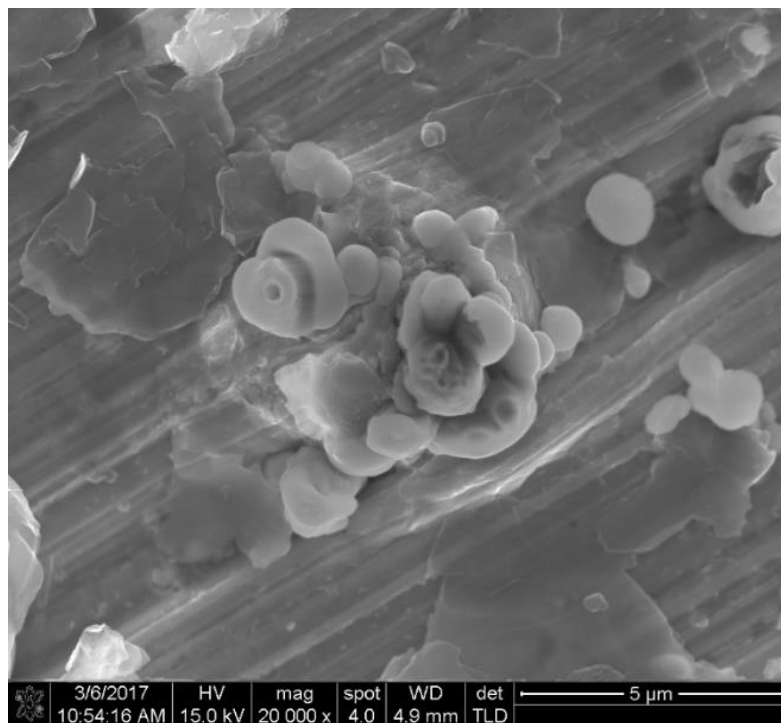


Figura 79. SEM a 20000x de lignina alcalina y grafito.

Al visualizar con una magnificación mayor, en el negro de humo se observa que las partículas se unen, efecto que puede obtenerse por la presencia de la lignina que es un aglutinante (figura 80), para el carbón activado se pueden observar partículas más grandes y porosas, además que también están aglutinadas (figura 81) y finalmente para el grafito se presentan laminillas de mayor tamaño que el negro de humo, pero menores que las partículas del carbón activado (figura 82).

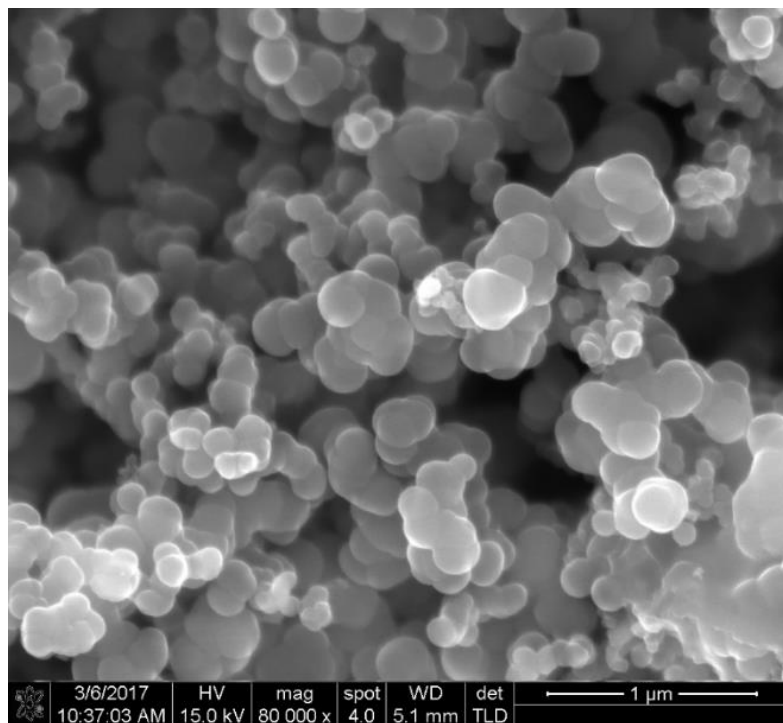


Figura 80. SEM a 80000x de lignina alcalina y negro de humo.

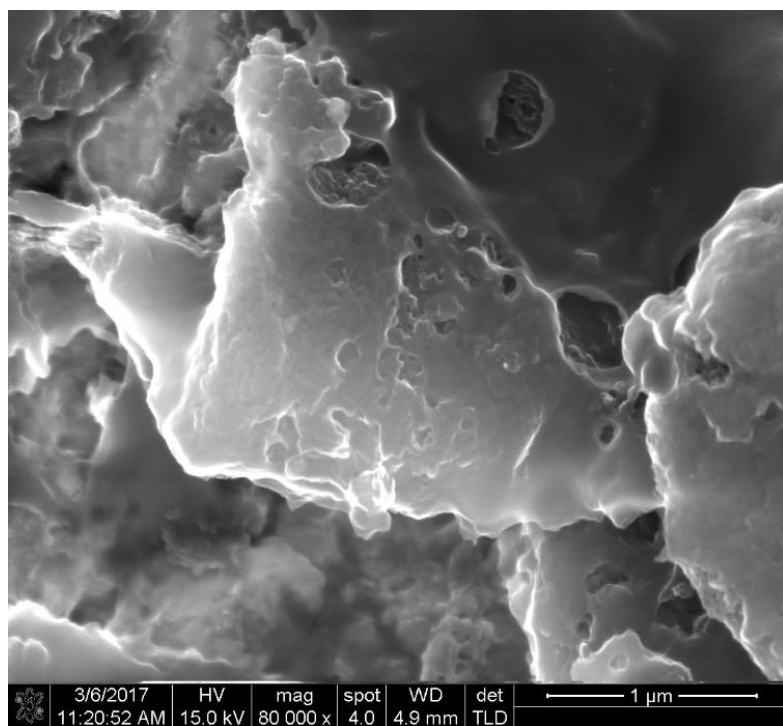


Figura 81. SEM a 80000x de lignina alcalina y carbón activado.

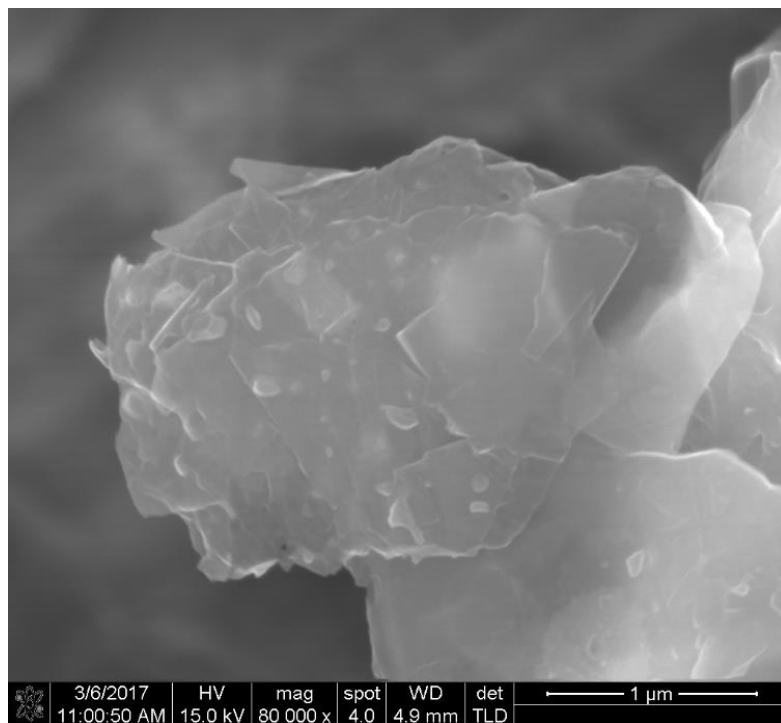


Figura 82. SEM a 80000x de lignina alcalina y grafito.

Por su parte en presencia del lignosulfonato el negro de humo presenta menor homogeneidad de depósitos (figura 83) comparado con cuando la mezcla de éste y la lignina alcalina (figura 77), cuando el lignosulfonato está en compañía de carbón activado (figura 84) es similar del depósito de partículas a cuando se presenta la mezcla lignina alcalina-carbón activado (figura 78) y en presencia de grafito se observa un depósito más distribuido de las partículas de grafito (figura 85) que cuando tiene la mezcla de lignina alcalina y grafito (figura 79).

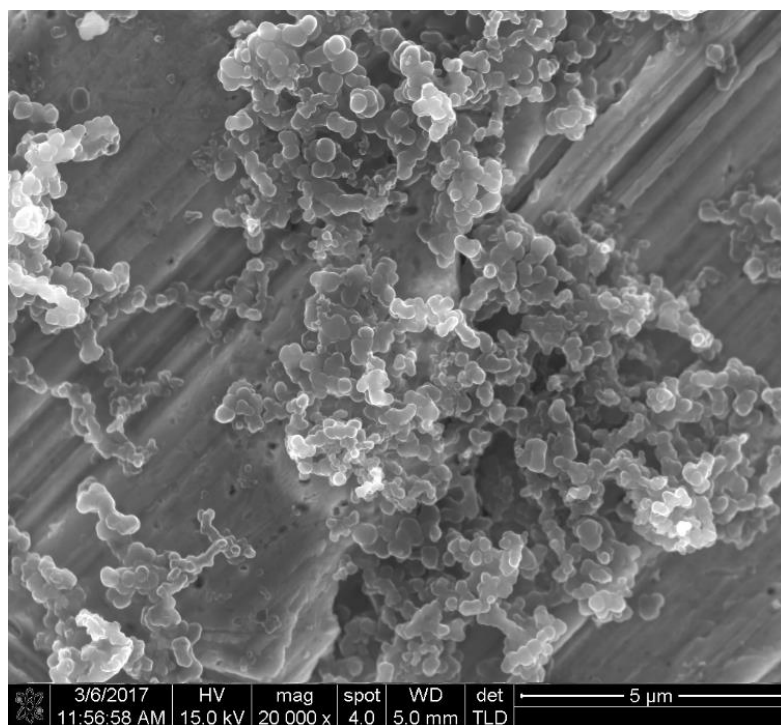


Figura 83. SEM a 20000x de lignosulfonato y negro de humo.

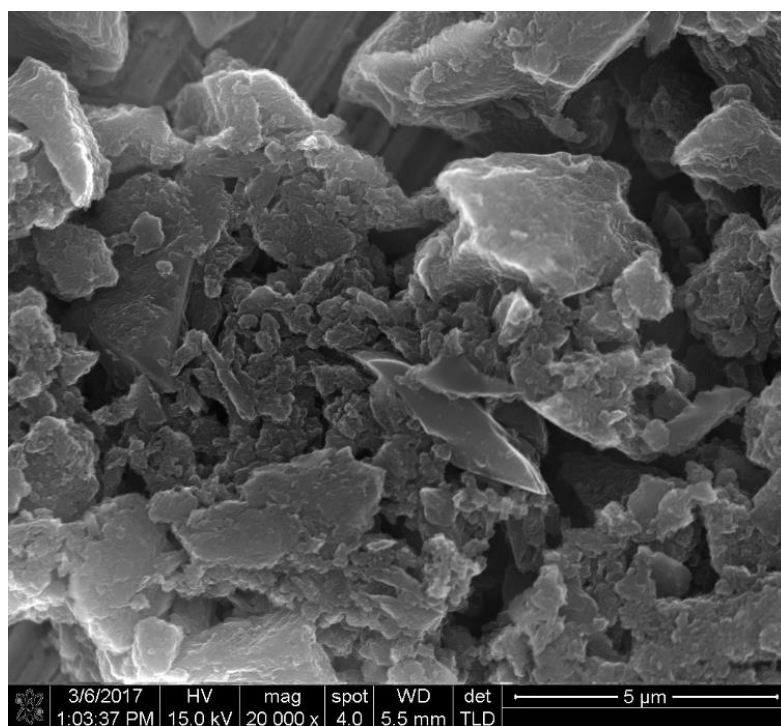


Figura 84. SEM a 20000x de lignosulfonato y carbón activado.

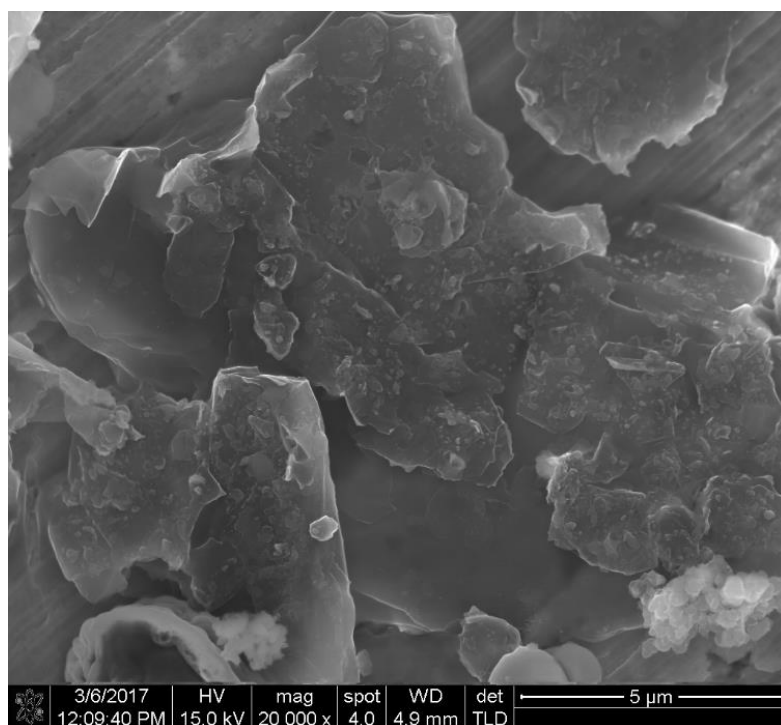


Figura 85. SEM a 20000x de lignosulfonato y grafito.

4.3.3 Voltametría cíclica

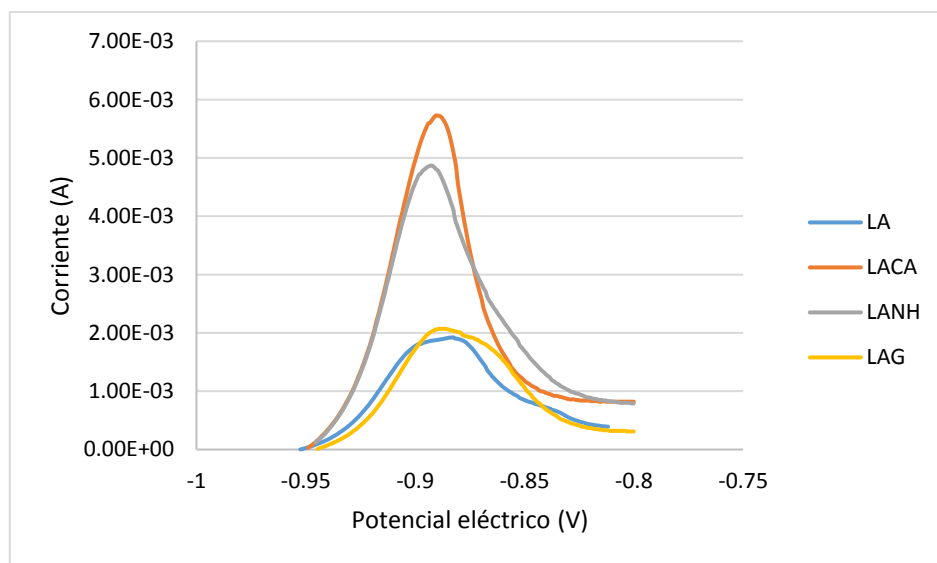


Figura 86. Pico anódico del plomo con lignina alcalina mezclada con los 3 tipos de carbón, (LA = lignina alcalina, CA = carbón activado, NH = negro de humo, G = grafito).

Para el análisis de resultados se realizaron gráficas para identificar el pico anódico, donde se lleva a cabo de la reacción de oxidación del plomo con cada lignina mezclada con cada carbón, como se observa en las figuras 86 y 87.

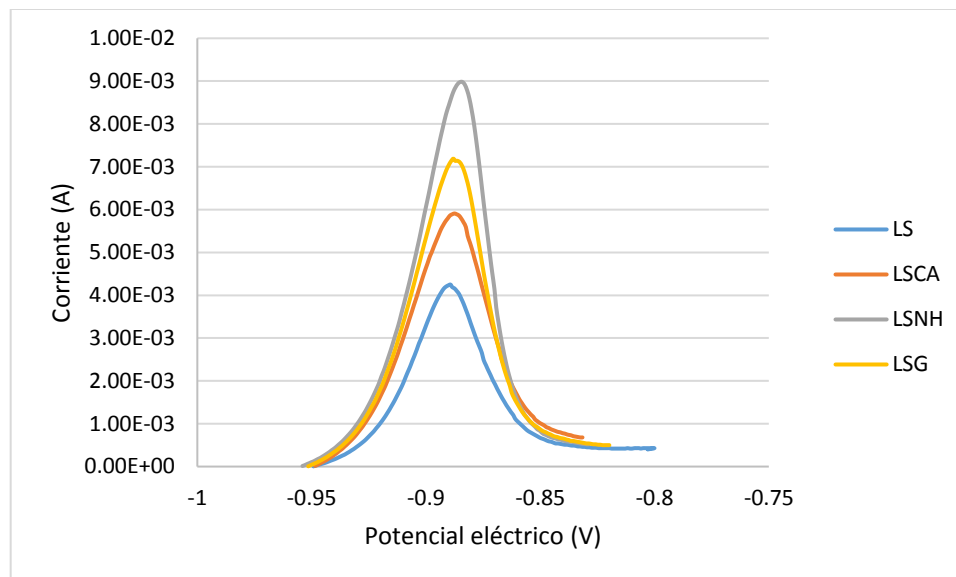


Figura 87. Pico anódico del plomo con lignosulfonato mezclado con los 3 tipos de carbón (LS = lignosulfonato, CA = carbón activado, NH = negro de humo, G = grafito).

En todos los casos se puede observar en la Tabla 15 que la utilización de carbón aumenta la corriente, en comparación de la utilización de la lignina pura, esto se debe a que la lignina no es conductora, además se puede decir que el negro de humo es el que observa una mayor corriente con respecto a los otros dos tipos de carbón, tanto en mezcla con lignina alcalina, así como su mezcla con lignosulfonato.

Al comparar los resultados de la oxidación de plomo puro con los de las combinaciones de ligninas y carbón se puede observar una disminución en su conductividad, pero también la adición de carbón aumenta la conducción, aunque no al nivel que tiene el plomo solo.

En la mayoría de los casos se puede observar una alta conductividad (en comparación con la lignina alcalina) cuando los lignosulfonatos están presentes a excepción de cuando se combina la lignina alcalina con el carbón activado, que es cuando se obtiene una mayor área de oxidación, aunque es importante resaltar que con la

utilización de los lignosulfonatos se obtienen áreas de oxidación relativamente cercanas a las obtenidas con la mezcla de lignina alcalina y carbón activado, en la mezcla con cualquier tipo de carbón (el ciclo completo se puede observar en las figuras 88, 89 y 90).

Tabla 15. Resultados de voltametría cíclica.

Mezcla	Área oxidación	Pendiente reducción
Pb	0.001366	0.3460
Pb+LA	0.000185	0.2239
Pb+LS	0.000233	0.3601
Pb+LA+CA	0.000811	0.3492
Pb+LS+CA	0.000542	0.3858
Pb+LA+NH	0.000352	0.3066
Pb+LS+NH	0.000717	0.3352
Pb+LA+G	0.000289	0.3351
Pb+LS+G	0.000619	0.3924

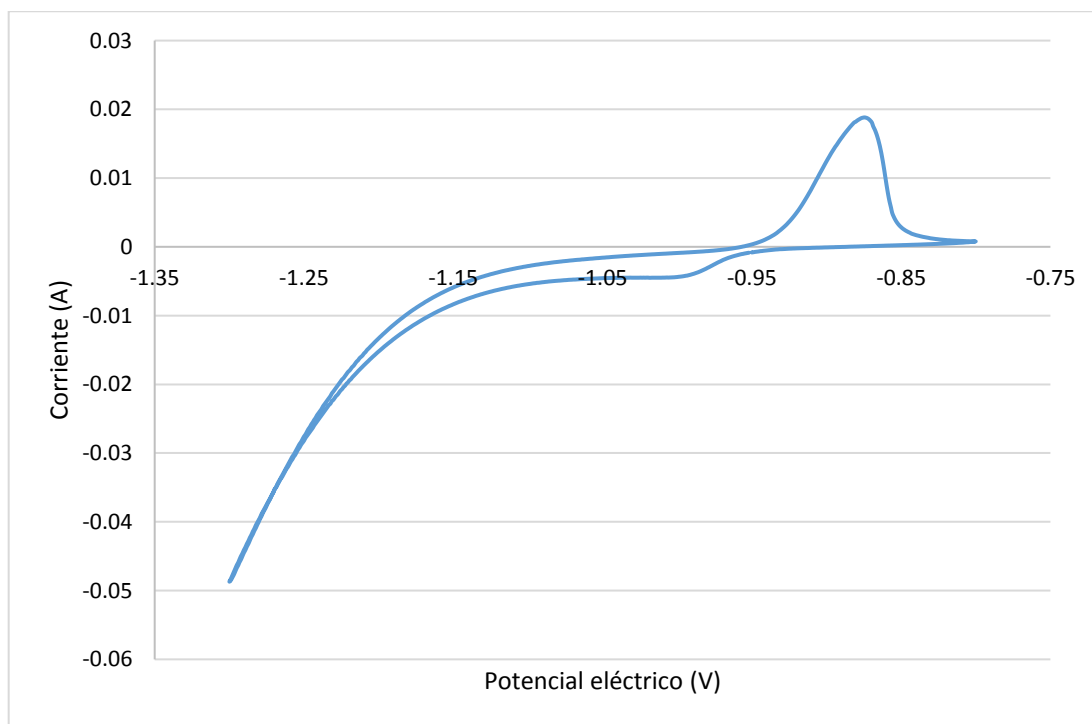


Figura 88. Voltametría cíclica de plomo puro.

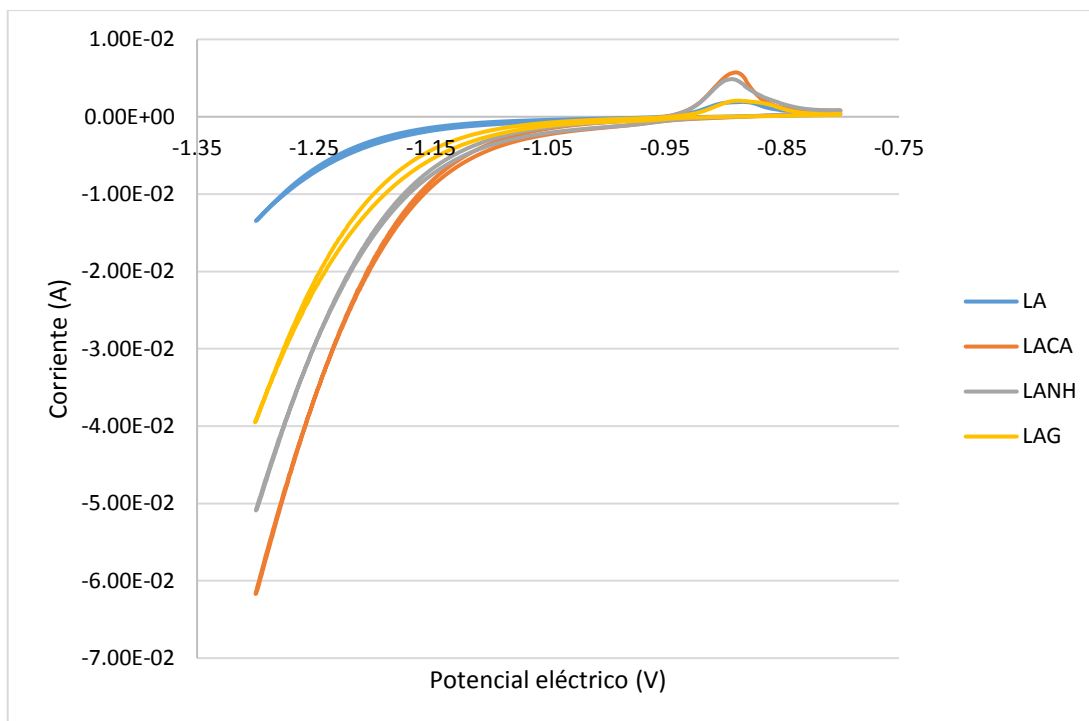


Figura 89. Voltametría cíclica de lignina alcalina y las mezclas con carbón (LA = lignina alcalina, CA = carbón activado, NH = negro de humo, G = grafito).

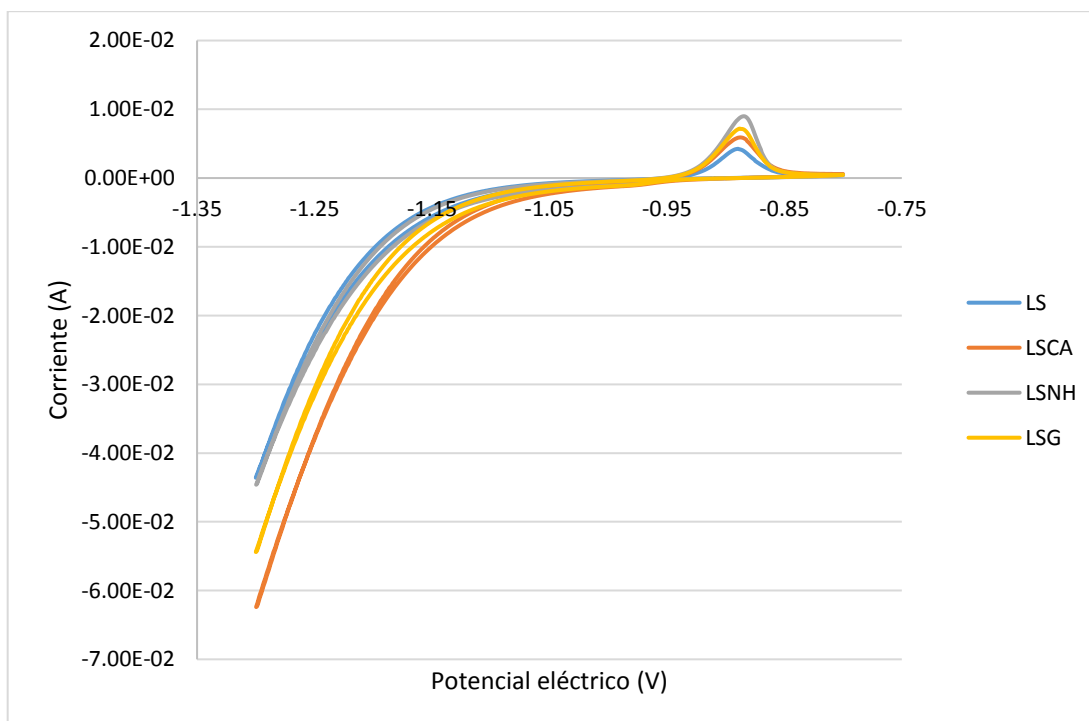


Figura 90. Voltametría cíclica del lignosulfonato y las mezclas con carbón (LS = lignosulfonato, CA = carbón activado, NH = negro de humo, G = grafito).

Por su parte en lo que a la reducción se refiere, en todos caso se obtienen pendientes más grandes para los lignosulfonatos, lo que reafirma indica la generación de hidrógeno, además la presencia de grafito es la que obtiene la mayor pendiente, lo que nos hace referencia a que es el grafito el que gasifica más.

Capítulo 5

Conclusiones

El negro de humo es el material que presenta menor tamaño de partícula, seguido del grafito y finalmente por el carbón activado, la mediana que presentan cada uno es 3 veces mayor la del grafito que la del negro de humo, mientras que la del carbón activado es 9 veces mayor que la del negro de humo.

Con la prueba de número de yodo se determinó la adsorción que presentan el negro de humo, el carbón activado y el grafito, con lo se obtiene una idea del área superficial de cada material, de esta manera se obtuvo que el carbón activado es el que presenta una mayor área superficial 18 veces mayor que el grafito y 13.6 veces mayor que el negro de humo.

Al realizar la prueba de área superficial BET se pudo confirmar que el carbón activado presenta la mayor área superficial que el negro de humo y el grafito, pero con diferencias más marcadas con respecto los otros dos materiales comparado con la prueba de número de yodo, lo que se atribuye a que el número de yodo no es tan efectivo para otros materiales que no sean carbón activado, presentando 73 veces mayor área superficial que el grafito y 49 veces mayor que el negro de humo.

En la distribución de poros se puede concluir que el carbón activado presenta una gran distribución de poros de radio pequeño que oscila entre 1 y 4 nm, mientras que el negro de humo y el grafito presentan poros entre 1.5 y 8 nm, y en menor distribución que el carbón activado.

Con los resultados obtenidos de la difracción de rayos X se puede concluir que el grafito presenta mayor cristalinidad con un pico 40 veces mayor que el negro de humo, mientras que el carbón activado es prácticamente amorfo al no presentar un pico muy definido.

En el espectro de Raman, el grafito presenta una señal muy pequeña en el pico D lo cual nos indica que su hibridación es sp^2 y no permite la distorsión, mientras que el negro de humo y el carbón activado sí presentan una mayor señal del pico D lo que nos indica que presentan 2 hibridaciones sp^2 y sp^3 y por esta última sí se permite la distorsión.

El pico D presenta una relación inversa con la intensidad de difracción de rayos X, entre menor sea la intensidad del pico D mayor es la intensidad de la difracción.

Con el pico G en Raman se observa una relación entre éste y el área superficial, en donde al aumentar el área superficial del material aumenta este pico, pero en el tamaño de partícula no se presenta una relación directa con el pico G.

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja, se puede concluir que ambas ligninas presentan grupos con similares estructuras, ya que está presente el enlace O-H, grupo carbonilo y los enlaces clásicos de C-H, C-O y C-C, pero el lignosulfonato presenta indicios del azufre, mismos que se atribuyen a su proceso de obtención.

Con la utilización del microscopio de fuerza atómica se puede observar que la lignina se deposita de manera uniforme en sobre la superficie de los portaobjetos y que a mayor número de capas se obtiene un mejor depósito de lignina.

Los resultados de espectroscopía ultravioleta-visible, nos llevan a concluir que se obtiene una mayor absorbancia con el lignosulfonato que con la lignina alcalina, estos resultados mezclando con el carbón activado, debido a que con negro de humo no se puede tener una conclusión certera ya que por su tamaño tan pequeño de partícula no se puede retirar al cien por ciento de la solución y esto afectó a nuestros resultados.

En la microscopía electrónica de barrido se observó que las partículas se unen lo que se atribuye al efecto aglutinante de la lignina, pero se observa una mayor homogeneidad en el depósito de partículas con el uso de negro de humo, tanto con el uso de lignina alcalina como el lignosulfonato.

Finalmente con la voltametría cíclica se puede concluir que la lignina afecta a la generación de carga, pero con la utilización de carbón este efecto disminuye, logrando mejor la capacidad de generación de carga.

Para todos los casos se puede decir que la mejor lignina para la generación de carga es el lignosulfonato, a excepción de cuando se combina la lignina alcalina con el carbón activado, pero se recomendaría la utilización del lignosulfonato con cualquier tipo de carbón ya que todos presentan gran generación de carga y una pendiente grande que nos indica que se requiere menor voltaje para producir la corriente, además también en base a los resultados se podría utilizar el carbón activado con la lignina alcalina, ya que presenta grandes valores en estos dos aspectos.

Referencias

- [1] Gobierno de Chile, *Guía Técnica sobre manejo de baterías de plomo ácido usadas*, Proyecto CONAMA/GTZ.
- [2] Kurzweil, P. (2010). Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery – The genesis of the first practical rechargeable battery. *Journal of Power Sources*, 195, 4424-4434.
- [3] Linden, D., y Reddy T. B. (2002). *Handbook of batteries*, 3rd Edition, McGraw-Hill, ISBN 0-07-135978-8.
- [4] Dawes, C. L. (1981). *Electricidad industrial*, Tomo I, 2^a Edición, Editorial Reverté, ISBN: 84-291-3016-0, 66-68.
- [5] Vutetakis, D. G. (2001). *Chapter 10 – Batteries, Handbook of Batteries and Fuel Cells*, CRC Press.
- [6] Crompton, T. R. (2000). *Battery Reference Book*, 3^a Edition, Newnes, ISBN: 07506 4625 X, 19/13.
- [7] Im, Y., Min Kim, K., Soo Park, K., Woo Choo, T., Jeon, J., Chung, K., y Kang, M. (2016). Inhibition of Zn dendrite growth using NiXZn(1-X)O anodic material during a redox cycling test in Zn/Ni battery, *Solid State Ionics*, 295, 13-24.
- [8] Freitas, M. B. J. G., y Garcia, E. M. (2007). Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 171, 953-959.
- [9] Shen, C., Xin, Z. F., Cao, C., y Han, W-Q. (2015). Nitrogen-modified carbon nanotubes derived from metal-organic frameworks as high performance anodes for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 180, 852-857.
- [10] Xu, N., Ma, X., Wang, M., Qian, T., Liang, J., Yang, W., Wang, Y., Hu, J., y Yan, C. (2016). Stationary Full Li-Ion Batteries with Interlayer-Expanded V₆O₁₃ Cathodes and Lithiated Graphite Anodes, *Electrochimica Acta*, 203, 171-177.

- [11] Rand, D. A. J., y Moseley, P. T. (2015). Chapter 13 - Energy Storage with Lead-Acid Batteries, *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*, 201-222.
- [12] Barom, R., Ziv, B., Banerjee, A., Cahana, B., Luski, S., y Aurbach, D. (2015). Enhanced performance of starter lighting ignition type lead-acid batteries with carbon nanotubes as an additive to the active mass, *Journal of Power Sources*, 296, 78-85.
- [13] Kirchev, A., Dumenil, S., Alias, M., Christin, R., de Mascarel, A., y Perrin, M. (2015). Carbon honeycomb grids for advanced lead-acid batteries. Part II: Operation of the negative plates, *Journal of Power Sources*, 279, 809-824.
- [14] Sawai, K., Funato, T., Watanabe, M., Wada, H., Nakamura, K., Shiomi, M., y Osumi, S. (2006). Development of additives in negative active-material to suppress sulfation during high-rate partial-state-of-charge operation of lead-acid batteries, *Journal of Power Sources*, 158, 1084-1090.
- [15] Ebner, E., Burow, D., Börger, A., Wark, M., Atanassova, P., y Valenciano, J. (2013). Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries for micro-hybrid applications, *Journal of Power Sources*, 239, 483-489.
- [16] Wagner, A., Tobimatsu, Y., Phillips, L., Flint, H., Geddes, B., Lu, F., y Ralph, J. (2015). Syringyl lignin production in conifers: Proof of concept in a pine tracheary element system, *PNAS*, 112, 6218-6223.
- [17] Sadeghifar, H., Cui, C., y Argyropoulos, D. S. (2012). Toward Thermoplastic Lignin Polymers. Part 1. Selective Masking of Phenolic Hydroxyl Groups in Kraft Lignins via Methylation and Oxypropylation Chemistries. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
- [18] Glasser et al. (1999). Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives, *ACS Symposium Series; American Chemical Society*, 2-46.
- [19] Chen, H. (2014). *Biotechnology of Lignocellulose Chapter 2: Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose*, ISBN: 978-94-007-6897-0, 25-69.

- [20] Stanley, J. N. G., Selva, M., Masters, A. F., Maschmeyer, T., y Perosa, A. (2013). Reactions of p-coumaryl alcohol model compounds with dimethyl carbonate. Towards the upgrading of lignin building blocks, *Royal Society of Chemistry*.
- [21] Chávez-Sifontes, M., y Domine, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial, *Avances en Ciencia e Ingeniería*, España, 15-46.
- [22] Laurichesse, S., y Avérous, L. (2014). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers, *Progress in Polymer Science*, 39, 1266-1290.
- [23] Périn-Levasseur, Z., Savulescu, L., y Benali, M. (2011). Lignin Production Path assessment: energy, water, and chemical integration perspective, *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*. 1(3), 25-30.
- [24] Vishtal, A., y Kraslawski, A. (2011). Challenges in industrial applications of technical lignins, *BioResources*, 6(3), 3547-3568.
- [25] M. Norgren, M., y Edlund, H. (2014). Lignin: Recent advances and emerging applications, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19, 409-416.
- [26] Méndez Medrano, M. G., Rosu, H. C., y Torres González, L. A. (2012). Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono, *Acta Universitaria, Universidad de Guanajuato*, 22(3), 20-23.
- [27] Tascón, J. M. D. (2007). Materiales del carbono: estructuras y formas, *Opt. Pura Apl.*, 40 (2), 149-159.
- [28] Pierson, H. O. (1994). Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes (Properties, Processing and Applications), *Noyes Publications*, 43-69.
- [29] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., y Avouris, Ph. (2001). *Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Springer, ISBN: 3-540-41086-4, 1-20.
- [30] Chauhan, A. P. S., y Chawla, K. (2016). Comparative studies on Graphite and Carbon Black powders, and their dispersions, *Journal of Molecular Liquids*, 221, 292-297.

- [31] Dong, P., Maneerung, T., Cheng Ng, W., Zhen, X., Dai, Y., Wah Tong, Y., Ting, Y., Nuo Koh, S., Wang, C., y Gee Neoh, K. (2017). Chemically treated carbon black waste and its potential applications, *Journal of Hazardous Materials*, 321, 62-72.
- [32] Thanganathan, U. (2016). Synthesis and characterization of hybrid composite membranes and their properties: Single cell performances based on carbon black catalyst/proton-conducting hybrid composite membrane for H₂/O₂ fuel cells, *Journal of Membrane Science*, 517 (1), 100-110.
- [33] Donnet, J-B., Bansal, R., y Wang, M-J. (1993). *Carbon Black, 2nd Edition Revised and Expanded*, Science and Technology, ISBN 0-8247-8975-X, 175-179.
- [34] Winter, C., Nunes Caetano, J., Barros Caixeta Araújo, A., Rodrigues Chaves, A., Conceicao Ostroski, I., Gontijo Vaz, B., Noda Pérez, C., y Goncalves Alonso, C. (2016). Activated carbons for chalcone production: Claisen-Schmidt condensation reaction, *Chemical Engineering Journal*, 303, 604-610.
- [35] Carvalho Monteiro de Castro, M. (2013). Preparación de Carbones Activados con KOH, a Partir de Residuo de Petróleo, Adsorción de Hidrógeno, *Universidad de Alicante*, 25.
- [36] Thue, P. S., Adebayo, M. A., Lima, E. C., Sieliechi, J. M., Machado, F. M., Dotto, G. L., Vaggetti, J. C. P., y Dias, S. L. P. (2016). Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from Wood chips for removal of phenol from aqueous solution, *Journal of Molecular Liquids*, 223, 1067-1080.
- [37] Gómez, A., Klose, W., y Rincón, S. (2010). Carbón activado de cuesco de palma, Estudio de termogravimetría y estructura, *Kassel University Press*, 5-38.
- [38] López Chalarca, L. T. (2013). Activación de carbones para la aplicación en almacenamiento de gas natural vehicular (metano), *Universidad Nacional de Colombia*, 5-26.
- [39] Rivas Martínez, M. J., Román Ganzer, J., y Cosme Huertas, M. L. *Informe de Vigilancia Tecnológica madri+d “Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de*

carbono”, *citman mi+d*, CEIM Confederación Empresarial de Madrid-CEDE, ISBN-13: 978-84-612-1528-7, 13-66.

[40] Devlin, T. M. (2004). *Bioquímica. Libro de texto con aplicaciones clínicas*, 4ª. Edición, Editorial Reverté, ISBN: 84-291-7208-4, 137-138.

[41] Müller-Dethlefs, K., y Hobza, P. (2000). Noncovalent Interactions: A Change for Experiment and Theory, *Chemical Reviews*, 100(1), 143-167.

[42] Zhou, P. P., Yang, X., Zhou, D. G., y Liu, S. (2016). T-shaped phenol-benzene complexation driven by π -involved noncovalent interactions, *Theoretical Chemistry Accounts*, 135:100.

[43] Saggu, M., Levinson, N. M., y Boxer, S. G. (2012). Experimental Quantification of Electrostatics in X—H $\cdots\pi$ Hydrogen Bonds, *Journal of the American Chemical Society*, 134, 18986-18997.

[44] Brown, T. L., LeMay Jr., H. E., Bursten, B. E., y Burdge, J. R. (2004). *Química. La ciencia central*, 9ª. Edición, Pearson Educación, México, ISBN: 970-26-0468-0, 338-341.

[45] Rodríguez Riobó, R. (2007). Complejos Metálicos con tiosemicarbazinas derivadas de la 2-pirazinaformamid, *Universidad de Santiago de Compostela*, 407.

[46] Hunter, C. A., y Sanders, J. K. M. (1990). The Nature of π - π Interactions, *American Chemical Society*, 112(14), 5525-5534.

[47] Hobza, P., y Müller-Dethlefs, K. (2010). *Non-covalent Interactions Theory and Experiment*, RSC Theoretical and Computational Chemistry Series No. 2, ISBN: 978-1-84755-853-4, 75-76.

[48] Chhikara, A. (2010). Nature of forces responsible for stacking interactions, *School of Graduate Studies of the University of Lethbridge*, Canadá, 3-5.

[49] Zeng, X., Xu, X., Shenai, P. M., Kovalev, E., Baudot, C., Mathews, N., y Zhao, Y. Characteristics of the electrical percolation in carbon nanotubes/polymer nanocomposites, *Nanyang Technological University*, Singapore, 2-3.

- [50] de Silva Leite Coehlo, P. H., Silva Marchesin, M., Morales, A. R., y Bartoli, J. R. (2014). Electrical Percolation, Morphological and Dispersion Properties of MWCNT/PMMA Nanocomposites, *Materials Research*, 17 (1), 127-132.
- [51] Patiño Reyes, A., Olarte Paredes, A., Salgado Delgado, R., Salgado Delgado, A. M., Vargas Galarza, Z., García Hernández, E., y Rubio Rosas, E. (2014). Efecto de percolación eléctrica del material reforzado de HDPE/PPy, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 15(3), 172-177.
- [52] Bunde, A., y Kantelhardt, J. W. (2005). *Diffusion and Conduction in Percolation Systems – Theory and Applications*, *Diffusion in Condensed Matter*, Springer, 2.
- [53] Castellan, G. W. (1998). *Fisicoquímica*, 2ª. Edición en español, Addison Wesley Longman de México, ISBN: 968 444 316 1, 459-461.
- [54] Bockris, J. O'M., y Reddy, A. K. N. (1979). *Electroquímica moderna volumen 2*, Editorial Reverté, ISBN: 84-291-7056-1, 774-775.
- [55] Ozioba, R., Sarquis, P., Marchesvsky, E., y Ferreti, R. J. (2000). Adsorción selectiva de ion carbonato sobre mineral de cuarzo en presencia de ion calcio proveniente de minerales de calcio, *Información Tecnológica*, 11(4), 187-192.
- [56] Poole Jr., C. P., Owens, F. J., (2007). *Introducción a la Nanotecnología*, Editorial Reverté, ISBN: 978-84-291-7971-2, 284-285.
- [57] Pavlov, D. (2011). *Lead-Acid Batteries Science and Technology. A Handbook of Lead-Acid Batteries Technology and its Influence on the Product*, 1st Edition, Elsevier, 12-15.
- [58] Glaize, C., y Genies, S. (2012). *Lead and Nickel Electrochemical Batteries*, Wiley, 56-57.
- [59] Aidman, G. I. (1996). A view on chemically synthesized expanders for lead/acid battery negative plate, *Journal of Powers*, 59, 25-30.

- [60] Pavlov, D., Myrvold, B. O., Rogachev, T., y Matrakova, M. (2000). A new generation of highly efficient expander products and correlation between their chemical composition and the performance of the lead-acid battery, *Journal of Power Sources*, 85, 79-91.
- [61] Ban, I., Yamaguchi, Y., Nakayama, Y., Hirai, N., y Hara, S. (2002). In situ EC-AFM study of effect of lignin on performance of negative electrodes in lead-acid batteries, *Journal of Power Sources*, 107, 167-172.
- [62] Papazov, G., Pavlov, D., y Monahov, B. (2003). Influence of temperature on expander stability and on the cycle life of negative plates, *Journal of Power Sources*, 113, 335-344.
- [63] Matrakova, M., Rogachev, T., Pavlov, D., y Myrvold, B. O. (2003). Influence of phenolic group content in lignin expanders on the performance of negative lead-acid battery plates, *Journal of Power Sources*, 113, 345-354.
- [64] Pavlov, D., Nikolov, P., y Rogachev, T. (2010). Influence of expander components on the negative plates of lead-acid cells on high-rate partial-state-of-charge cycling. Part I: Effect of lignosulfonates and BaSO₄ on the processes of charge and discharge of negative plates, *Journal of Power Sources*, 195, 4435-4443.
- [65] Ouyang, X., Deng, Y., Qian, Y., Zhang, P., y Qiu, X. (2011). Adsorption Characteristics of Lignosulfonates in Salt-Free and Salt-Added Aqueous Solutions, *Biomacromolecules*, 3313-3320.
- [66] Milczarek, G., y Inganäs, O. (2012). Renewable Cathode Materials from Biopolymer/Conjugated Polymer Interpenetrating Networks, *Science*, 335, 1468-1471.
- [67] Boudieb, N., Bounoughaz, M., y Bouklachi, A. (2015). The effect of surfactants on the efficiency of lean acid batteries, *Procedia – Social and Behavioral Sciences*, 195, 1618-1622.
- [68] Rekha, L., Venkateswarlu, M., Suryanarayana Murthy, K., y Jagadish, M. (2015). Effect of Additives on the Performance of Lead Acid Batteries, *Journal of Energy and Power Engineering*, 9, 866-871.

- [69] Nakamura, K., Shiomi, M., Takahashi, K., y Tsubota, M. (1996). Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries, *Journal of Power Sources*, 59, 153-157.
- [70] Calábek, M., Micka, K., Křivák, P., y Bača, P. (2006). Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrode, *Journal of Power Sources*, 158, 864-867.
- [71] Pavlov, D., Nikolov, P., y Rogachev, T. (2010). Influence of expander components on the processes at the negative plates of lead-acid cells on high-rate partial-state-of-charge cycling. Part II. Effect of carbon additives on the processes of charge and discharge of negative plates, *Journal of Power Sources*, 195, 4444-4457.
- [72] Bača, P., Micka, K., Křivák, P., Tonar, K., y Tošer, P. (2011). Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes, *Journal of Power Sources*, 196, 3988-3992.
- [73] Moseley, P. T., Rand, D. A. J., y Peters, K. (2015). Enhancing the performance of lead-acid batteries with carbon – In pursuit of an understanding, *Journal of Power Sources*, 295, 268-274.
- [74] Marom, R., Ziv, B., Banerjee, A., Cahana, B., Luski, S., y Aurbach, D. (2015). Enhanced performance of starter lighting ignition type lead-acid batteries with carbon nanotubes as an additive to the active mass, *Journal of Power Sources*, 296, 78-85.
- [75] Wu, S., Ge, R., Lu, M., Xu, R., y Zhang, Z. (2015). Graphene-based nano materials for lithium-sulfur battery and sodium-ion battery, *Nano Energy*, 15, 379-405.
- [76] Jaiswal, A., y Chalasani, S. C. (2015). The role of carbon in the negative plate of the lead-acid battery, *Journal of Energy Storage*, 1, 15-21.
- [77] Hu, J., Wu, S., Wang, X., y Guo, Y. (2016). Additives of Suppressing Hydrogen Evolution at Carbon-Containing Negative Plates of Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 1416-1433.
- [78] Martínez Pons, J. A. (2006) Determinación de tamaño de partículas mediante la dispersión de la luz, *Universidad de La Habana, Instituto de Materiales y Reactivos*, La Habana, 14.

- [79] Horiba Scientific. (2016). *A guidebook to particle size analysis*, Horiba Instruments, inc., 1-17.
- [80] ASTM International. (2006). *Standard Tests Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon*, United States, 1.
- [81] Mianowski, A., Owczarek, M., y Marecka, A. (2007). Surface Area of Activated Carbon Determined by the Iodine Adsorption Number, Part A: Recovery, Utilization, and Enviromental Effects, *Journal Energy Sources*, 29, 839-850.
- [82] Nunes, C. A., y Guerreiro, M. C. (2011). Estimation of surface area and pore volume of activated carbons by methylene blue and iodine numbers, *Quim. Nova*, 34(3), 472-476.
- [83] Conner, W. C., Cevallos-Caudau, J. F., Weist, E. L., Pajares, J., Mendioroz, S., y Cortés, A. (1986). *Characterization of Pore Structure: Porosimetry and Sorption*, Langmuir, 2, 151-154.
- [84] Warren, B. E. (1990). *X- Ray Diffraction*, Dover publications, ISBN: 0-486-66317-5, 1-10.
- [85] Koenig, J. L. (2001). *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*, Rapra Review Reports, 12(2), ISSN: 0889-3144, 5-13.
- [86] Ferraro, J. R., y Nakamoto, K. (2003). *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd. Edition, Academic Press Elsevier, 1-26.
- [87] Haugstad, G. (2012). *Atomic Force Microscopy. Understanding Basic Modes and Advanced Applications*, Wiley, 1-5.
- [88] Reséndiz González, M. C., y Castrellón-Uribe, J. (2005). Microscopio de Fuerza Atómica, *Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica*, 9-10.
- [89] Clark, B. J., Frost, T., y Russell, M. A. (1993). *UV Spectroscopy, Techniques, instrumentation, data handling*, Vol. 4, Chapman & Hall, 1-9.
- [90] Lindon, J. C., Tranter, G. E., y Koppenaal, D. W. (2016). *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry, Vol. 1*, Third Edition, Academic Press Elsevier, 511.

- [91] Reimer, L., (1998). *Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2nd. Edition, Springer, 1-2.
- [92] Baeza Reyes, A., y García Mendoza, A. de J. (2011). *Principios de electroquímica analítica*, UNAM, 61-62.
- [93] Scholdz, F. (2010). *Electroanalytical Methods*, 2nd Edition, Marken, F., Neudeck, A., y Bond, A. M. Chapter II.1 Cyclic Voltammetry, Spinger, 57-62.
- [94] Radovic, L. R., (2003). *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 28, Marcel Dekker, Inc., ISBN: 0-8247-0987-X, 98.
- [95] Cuesta, A., Dhamelincourt, P., Laureyns, J., Martínez-Alonso, A., y Tascón, J. M. D. (1994). *Raman Microprobe Studies on Carbon Materials*, Carbon, Vol. 32, No. 8, 1532-1532.